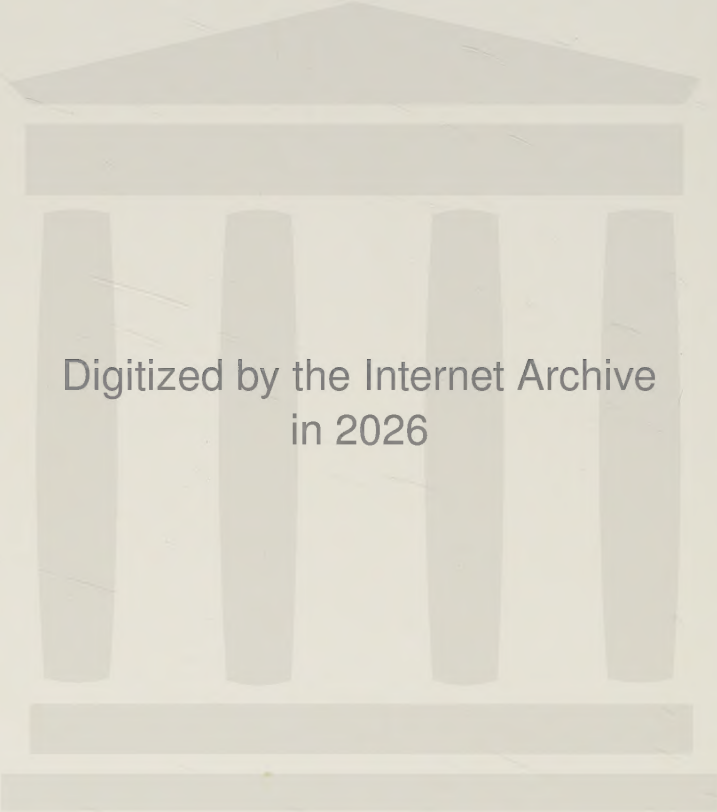


REAKTIONEN
4.5-SUBSTITUIERTER 2-ALKYLTHIO-1.3.4-
THIADIAZOLIUMHALOGENIDE
MIT HYDRAZINDERIVATEN

Gertrud Wächter



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554822_0089

REAKTIONEN
4.5-SUBSTITUIERTER
2-ALKYLTHIO-1.3.4-THIADIAZOLIUMHALOGENIDE
MIT
HYDRAZINDERIVATEN

DISSERTATION
DER
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT
VON
GERTRUD WACHTER
AUS
DACHAU
1987

1. Berichterstatter : Prof. Dr. R. GRASHEY
2. Berichterstatter : Prof. Dr. R. GOMPPER
Tag der mündlichen Prüfung : 27. Mai 1987

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof.Dr.R.GRASHEY

am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, München, in der Zeit von Januar 1983 bis Mai 1986 durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt

Herrn Prof.Dr.R.GRASHEY für seine Betreuung und hilfreichen Rat-schläge, vor allem auch zur Abfassung der vorliegenden Arbeit,

meinem Kollegen Herrn Dr.B.STÖCKLE für seine Diskussionsbereit-schaft,

Herrn H.HUBER, Herrn H.SCHULZ, sowie den Damen des physikalischen und mikroanalytischen Labors für ihren unermüdlichen Einsatz,

und ganz besonders Frau K.MICHELS, deren großes experimentelles Geschick einen beachtlichen Beitrag zu dieser Arbeit lieferte.

INHALTSVERZEICHNIS

1. <u>EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	1
2. <u>DARSTELLUNG UND NMR-DATEN DER EDUKTE</u>	
2.1. <u>Darstellung</u>	10
2.2. <u>^{13}C-NMR-Daten</u>	
2.2.1. Thiohydrazide	11
2.2.2. 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate	12
2.2.3. 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-halogenide	13
3. <u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	
3.1. <u>Reaktionen der 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide</u>	
3.1.1. <u>4.5-Diaryl-iodide</u>	16
Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	18
^{13}C -NMR-Daten der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	24
Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	27
Deprotonierte Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester	33
NMR-Daten der deprotonierten Hydrazonoyldithiocarbazinsäureester	34
Darstellung der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester	44
^{13}C -NMR-Daten der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester	46
Thermolysen der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester	47
Konformationen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester	50
3.1.2. <u>4-Methyl-5-phenyl-iodid</u>	54
Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	57

¹³ C-NMR-Daten der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	58
3.2. <u>Reaktionen der 2-(Carboxymethylthio)-1.3.4-thiadiazolium-bromide</u>	
3.2.1. <u>4.5-Diphenyl-bromid</u>	73
Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	78
¹³ C-NMR-Daten der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	79
Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	81
3.2.2. <u>4-Methyl-5-phenyl-bromid</u>	83
Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	84
¹³ C-NMR-Daten der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	85
3.3. <u>Reaktionen der 2-(Methoxycarbonylmethylthio)-1.3.4-thiadiazolium-bromide</u>	
3.3.1. <u>4.5-Diphenyl-bromid</u>	87
Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	87
Darstellung der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester	89
¹³ C-NMR-Daten der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	90
Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	91
Deprotonierte Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester	92
¹³ C-NMR-Daten der deprotonierten Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester	93
3.3.2. <u>4-Methyl-5-phenyl-bromid</u>	95
3.4. <u>Reaktionen der 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate</u>	96
3.5. <u>¹³C-NMR-Daten der Produkte</u>	
3.5.1. 4-Amino-1.2.4-triazole	97
3.5.2. 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine	102
3.5.3. 1.3.4-Thiadiazol-2-on-hydrazone	105
3.5.4. Interpretation	106

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. <u>Allgemeines</u>	110
4.2. <u>Darstellung der Edukte</u>	
4.2.1. Thiohydrazide	111
4.2.2. 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate	111
4.2.3. 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-halogenide	112
4.3. <u>Reaktionen der 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide</u>	
4.3.1. <u>4.5-Diaryl-iodide</u>	114
Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester	114
Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester	115
Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester unter Basenzusatz	122
Darstellung der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester	125
Thermolysen der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester	126
4.3.2. <u>4-Methyl-5-phenyl-iodid</u>	127
Reaktionen in Ethanol bei Raumtemperatur	127
Reaktionen in siedendem Ethanol	130
Reaktionen in siedendem Cyclohexan	131
Reaktionen in DMSO-ds	134
Darstellung des p-Nitrophenylhydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters	136
Thermolyse des p-Nitrophenylhydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters	136
Charakterisierung der neuen Verbindungen	138
4.4. <u>Reaktionen der 2-(Carboxymethylthio)-1.3.4-thiadiazolium-bromide</u>	
4.4.1. <u>4.5-Diphenyl-bromid</u>	139
In Ethanol mit Arylhydrazin als Base	139
In Ethanol mit Triethylamin als Base	142
Darstellung des p-Chlorphenylhydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters	143
In Ethanol mit Pyridin als Base	145
In Cyclohexan	147
In Acetonitril	148

¹³ C-NMR-spektroskopische Beobachtung	149
Cyclisierung des p-Chlorphenylhydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters	149
Reaktionen mit Methylhydrazin	151
Reaktionen mit N,N-Dimethylhydrazin	153
Identifizierung neuer Verbindungen	154
4.4.2. <u>4-Methyl-5-phenyl-bromid</u>	155
Reaktionen bei Raumtemperatur	155
Reaktionen in der Siedehitze	156
¹³ C-NMR-spektroskopische Beobachtung	157
Reaktionen mit Methylhydrazin	158
4.5. <u>Reaktionen der 2-(Methoxycarbonylmethylthio)-1.3.4-thiadiazolium-bromide</u>	
4.5.1. <u>4.5-Diphenyl-bromid</u>	159
Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	159
Reaktionen mit Arylhydrazin als Base	160
Reaktionen mit Pyridin als Base	161
Reaktionen mit Triethylamin als Base	162
Darstellung des Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureesters	163
Identifizierung neuer Verbindungen	164
Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säureester	165
¹³ C-NMR-spektroskopische Beobachtung	166
Thermolyse unter Basenzusatz	167
4.5.2. <u>4-Methyl-5-phenyl-bromid</u>	169
4.6. <u>Reaktionen der 4-Amino-1.2.4-triazol-3-thione</u> . .	171
5. <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	174
6. <u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	176

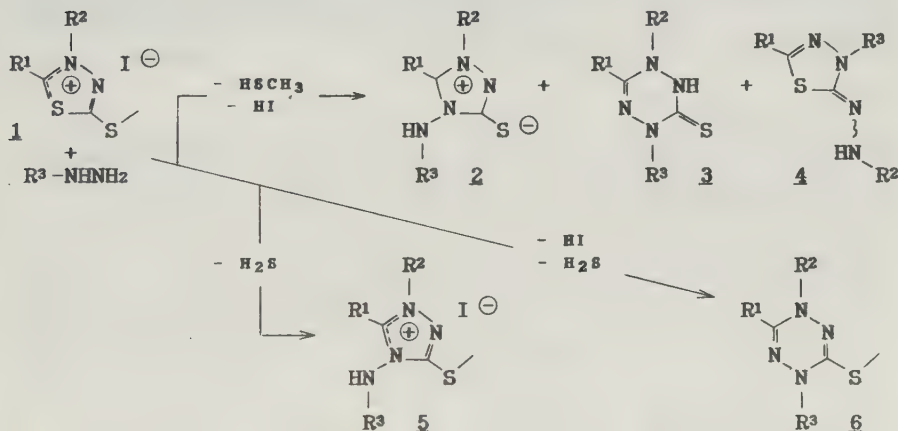
A B K Ü R Z U N G E N

AcN	Acetonitril
Anis-	Anisyl-
ArCNO	Mesitonitriloxid
ArNCS	Mesitylisothiocyanat
Bzl	Benzol
c	Konzentration [mol/l]
Chxn	Cyclohexan
d	Tag
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
h	Stunde
i-PrOH	Isopropanol
LM	Lösungsmittel
MCl	Methylenchlorid
Me-	Methyl-
MeOH	Methanol
NEt ₃	Triethylamin
Ph-	Phenyl-
-ph-	-C ₆ H ₄ -
R.T., RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
Δ	Siedehitze
*, °	nicht eindeutig zuzuordnende NMR-Signale
,	Minute

1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In den letzten Jahren wurde im Münchener Arbeitskreis umfangreiches Versuchsmaterial zu den Reaktionen der 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide **1** zusammengetragen¹⁻³. Schema 1 zeigt die prinzipiell möglichen Reaktionswege der Umsetzung mit Hydrazinen, Tabelle 1 auf Seite 2 enthält, beispielhaft für Aryl- bzw. Alkyl-Liganden, einige repräsentative Ergebnisse. Für unbekannte Konfigurationen von Hydrazon-Komponenten wird in dieser Arbeit die bei Verbindung **4** gewählte Schreibweise verwendet.

Schema 1 : Reaktionswege der Umsetzung von 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodiden **1** mit Hydrazinen



Nach Addition der Hydrazinkomponente in Stellung 5 können unter Eliminierung von Iodwasserstoff und Methylmercaptan drei isomere Produkte entstehen, mesoionische 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate **2**, 1,4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione **3** und 1.3.4-Thiadiazol-2-on-hydrazone **4**. Die Eliminierung von Schwefelwasserstoff führt zu 4-Amino-3-methylthio-1.2.4-triazolium-iodiden **5**; wird zusätzlich noch Iodwasserstoff abstrahiert, erhält man 3-Methylthio-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazine **6**.

Tabelle 1 : Ergebnisse zu Schema 1

R ¹	R ²	R ³	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	Literatur
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	59 %	-	-	-	-	2
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	-	83 %	-	-	-	1,2
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	-	80 %	-	-	-	1,2
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	-	69 %	-	-	3
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	-	-	-	89 %	-	3
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	-	-	-	-	70 %	3

Bei diesen Versuchen wurde bisher immer nur ein Produkt isoliert, wobei aus der Reaktion mit Alkyl-Hydrazinen, unabhängig von R¹ und R², stets Dihydrotetrazine 3 bzw. 6 hervorgingen. Dagegen spielt für die Umsetzung mit Aryl-Hydrazinen die Natur von R¹ und R² eine entscheidende Rolle. 4.5-Diaryl-iodide 1 ergaben Thiadiazolon-hydrazone 4, 4-Aryl-5-alkyl- bzw. 4-Alkyl-5-aryl-iodide 1 dagegen bildeten Amino-triazol-Abkömmlinge 2 bzw. 5.

Neuere Untersuchungen ^{4,5} zeigten aber nun, daß, zumindest im Fall der All-Aryl-Komponenten, diese Ausschließlichkeit der Produktbildung nicht gewährleistet ist. Einige dieser Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

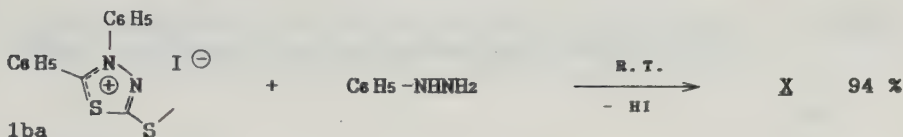
Tabelle 2 : Neuere Ergebnisse zu Schema 1

R ¹	R ²	R ³	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	Literatur
C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	28 %	-	-	4
C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	-	58 %	13 %	5
C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	42 %	11 %	6 %	5
C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	38 %	-	-	5

Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß M. Busch ⁴² bereits 1903 die Umsetzung der 2-Methylthio-4.5-diaryl-1.3.4-thiadiazolium-iodide 1 mit Aminen und einigen Hydrazinen studierte. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist in Literatur ^{2,4,13,21,23,43,44} zu finden.

Bei geeigneter Reaktionsführung konnte zwar aus 4.5-Diaryl-iodiden **1** und Arylhydrazinen eine Zwischenstufe **X** isoliert werden, doch bereitete deren Identifizierung ^{3,6} erhebliche Schwierigkeiten. Die experimentellen Befunde seien kurz am Beispiel des 4.5-Diphenyl-iodids **1ba** mit Phenylhydrazin demonstriert.

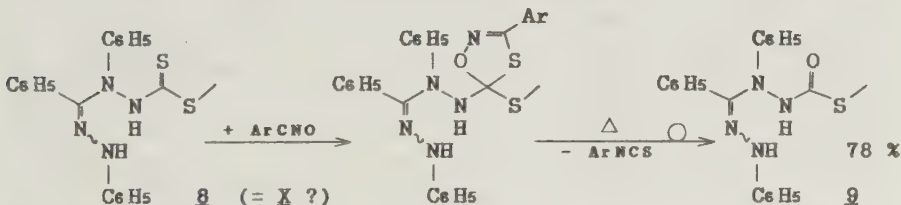
1. Die Elementaranalyse von **X** ergab³ die Summenformel $C_{21}H_{20}N_4S_2$, d.h. aus den Edukten wird Iodwasserstoff abstrahiert.



2. Die trockene Thermolyse von **X** führte, unter Methylmercaptan-Eliminierung, ausschließlich zum 3.5-Diphenyl-3H-[1.3.4]thiadiazol-2-on-phenylhydrazon **4**³. Diese Reaktion ließ für **X** die Struktur eines Bis-hydrazonoyl-sulfids **1** vermuten.



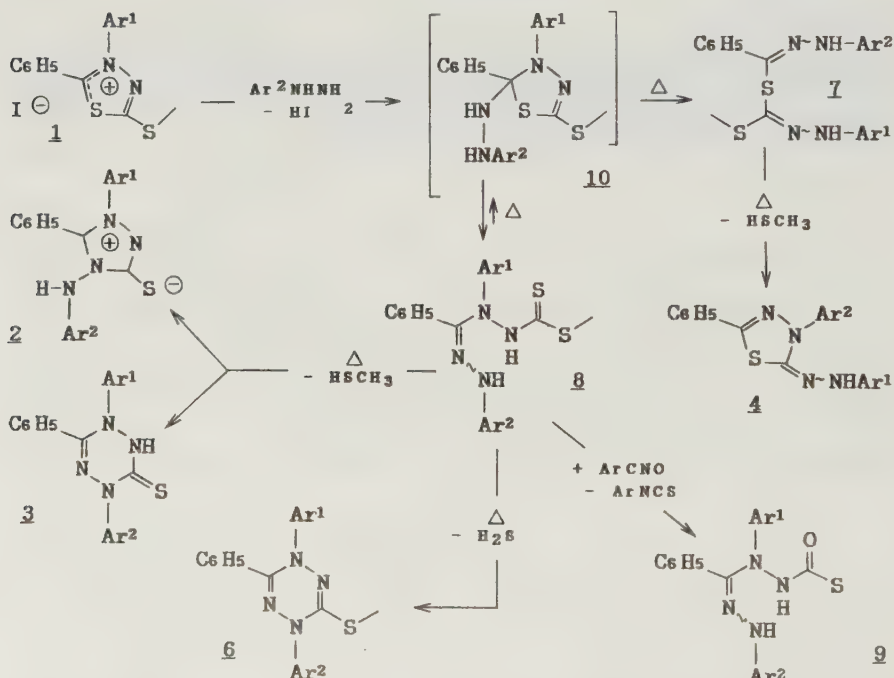
3. **X** reagierte mit Mesitonitriloxid (ArCNO) nahezu quantitativ zur Carbonyl-Verbindung **2**³. Diese Umsetzung ließ **X** als einen Hydrazonoyl-dithiocarbaminsäure-methylester **8** erscheinen. Die Überführung einer Thiocarbonyl-Verbindung in den analogen Carbonyl-Abkömmling mittels Mesitonitriloxid besitzt allgemeine Verwendbarkeit ⁷⁻¹¹, wobei der erste Schritt dieser Reaktion eine 1.3-Dipolare Cycloaddition des Nitriloxids, als 1.3-Dipol, an die Thiocarbonylgruppe zu einem 1.4.2-Oxathiazol-Abkömmling darstellt.



4. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **X** zeigte eine Thiocarbonyl-Funktion⁴. Diese Tatsache steht gleichfalls in Einklang mit Strukturvorschlag **8**.

Die Befunde 1. bis 4. wurden zusammen mit den Ergebnissen der Tabellen 1 und 2 durch die Annahme eines Ring-Ketten-Tautomerie-Gleichgewichtes erklärt ⁴⁻⁶ - siehe hierzu Schema 2 - wobei das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters **8** liegen soll. Gestützt wurde diese Annahme durch die Tatsache, daß W. ZAHN ⁴ bei der Umsetzung von Thiohydraziden **11** mit Hydrazidhalogeniden **12** eine analoge Ring-Ketten-Tautomerie nachgewiesen hatte. Siehe hierzu Schemata 3 und 4 auf Seite 5 und 6.

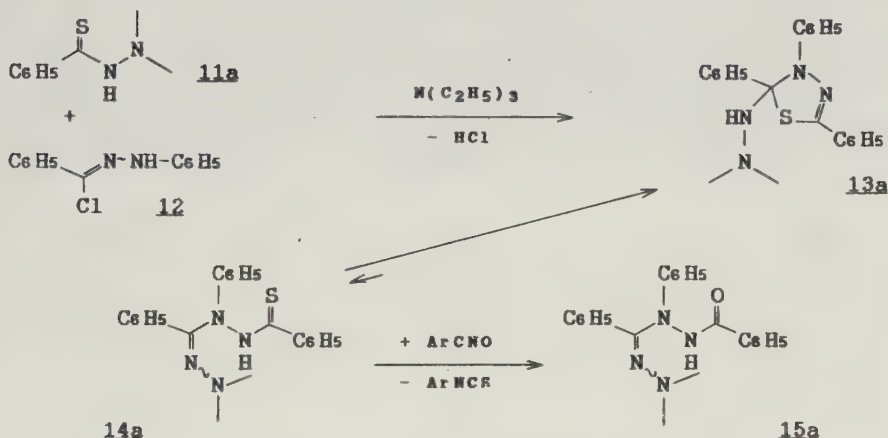
Schema 2 : Mutmaßlicher Reaktionsablauf bei der Umsetzung von 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodiden **1** mit Arylhydrazinen nach W. ZAHN ⁴, R. PILZ ⁵ und U. BITTERER ⁶.



Aus dem Thiadiazolium-iodid **1** und dem Arylhydrazin soll sich, über das nicht isolierbare 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazolin **10** der Dithiocarbazinsäure-methylester **8** bilden. Andererseits wurde postu-

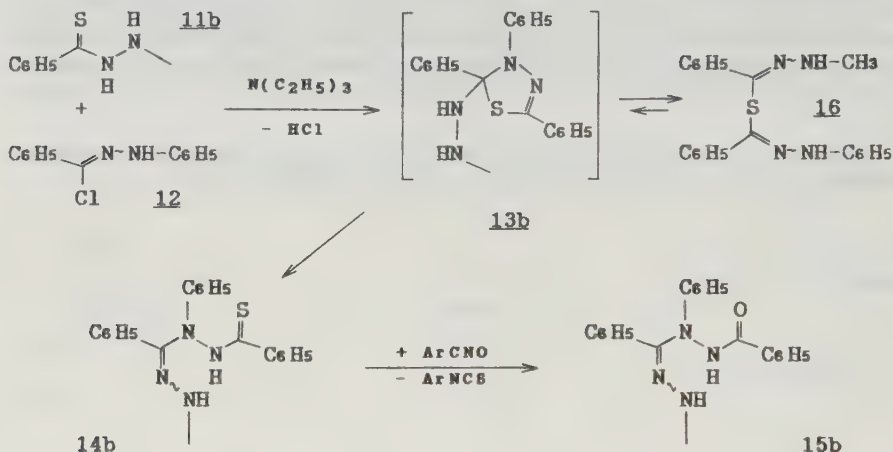
liert, daß **8** beim Erhitzen über eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration an **10** das Bis-hydrazonoyl-sulfid **7** zu liefern vermag, welches endlich, unter Methylmercaptan-Abspaltung, das Thiadiazolon-hydrazon **4** ergibt. Das mesoionische Amino-triazolium-thiolat **2** und das Dihydotetrazinthion **3** werden dagegen direkt, unter Methanthiol-Eliminierung aus dem Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäure-ester **8** gebildet. Von hier führt unter Schwefelwasserstoff-Abspaltung auch der Weg zum Methylthio-dihydotetrazin **6**.

Schema 3 : Ring-Ketten-Tautomerie nach W.ZAHN⁴



Aus der Reaktion von **11a** mit **12** in Gegenwart von Triethylamin geht eine Verbindung hervor, deren ¹³C-NMR-Spektrum nur mit der Struktur **13a** vereinbar ist⁴. Andererseits bedarf es zur Bildung von **15a** bei der Einwirkung von Mesitronitriloxid (ArCNO) auf **13a** einer wenigstens minimalen Gleichgewichtskonzentration des acyclischen Tautomeren **14a**. Analoges gilt für die Umsetzung von Benz-phenylhydrazidchlorid (**12**) mit dem Methyl-thiobenzhydrazid (**11b**). Hier dokumentiert das ¹³C-NMR-Spektrum wiederum nur eine Verbindung, diesmal das Bis-hydrazonoyl-sulfid **16**. Die positive Reaktion mit Mesitronitriloxid (ArCNO) belegt aber auch in diesem Fall die Anwesenheit des N²-Thiobenzoyl-hydrazidins **14b**, welches aus **16**, über die cyclische Zwischenstufe **13b**, gebildet werden soll.

Schema 4 : Ein weiteres Beispiel für eine Ring-Ketten-Tautomerie

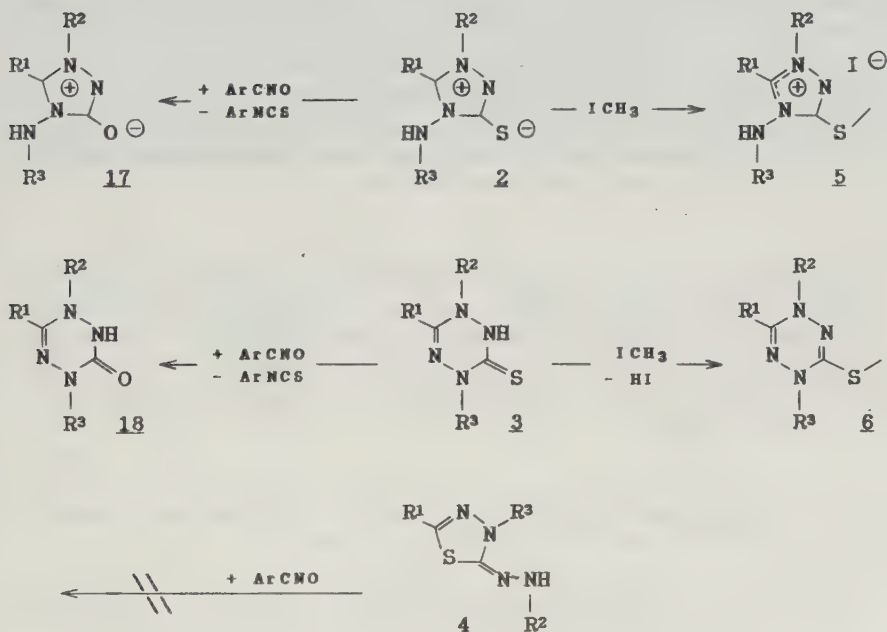


In dieser Arbeit wird nun der Versuch unternommen, auf die folgenden Fragen eine Antwort zu finden:

1. Gibt es tatsächlich eine Ring-Ketten-Tautomerie, so wie in Schema 2 auf Seite 4 angenommen?
2. Welche Faktoren beeinflussen die Bildung der dort aufgeführten Produkte?
3. Kommt es bei den in Schema 1, Seite 1, skizzierten Umsetzungen von Methylthio-thiadiazoliumiodiden 1 mit Hydrazinen tatsächlich, wie in Tabelle 1, Seite 2 aufgelistet, jeweils nur zur Bildung eines der möglichen Reaktionsprodukte 2 bis 6?

Die Identifizierung unbekannter Isomere von Typ 2, 3 oder 4, siehe Schema 5, ist relativ umständlich, da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine eindeutige Zuordnung erlauben ^{2,4-6}. Zur Unterscheidung der Strukturen 2 bis 4 müssen also chemische Untersuchungen durchgeführt werden, sinnvollerweise an der Thiocarbonyl-Funktion. Schema 5 gibt Einblick in eine häufig praktizierte Reaktionsfolge ^{1,2,4-8}.

Schema 5 : Unterscheidung der Isomere 2, 3 und 4



Die zu bestimmende Verbindung wird mit Mesitronitriloxid (ArCNO) umgesetzt. Erfolgt keine Reaktion, so handelt es sich um das Thia-diazolon-hydrazone 4, das als einziges der fraglichen Systeme keine Thionfunktion besitzt. Verläuft die Umsetzung dagegen positiv, so liegt eine Spezies mit einer Thiocarbonyl-Gruppe vor. Die re-

sultierenden Carbonyl-Verbindungen 17 und 18 sind aber weiterhin isomer, die ^1H -NMR-Spektren erlauben auch hier keine eindeutige Zuordnung. In diesem Fall muß zur weiteren Unterscheidung die Thiocarbonyl-Gruppe alkyliert werden. Das Triazolium-thiolat 2 liefert dabei mit Methyljodid das salzartige Methylthio-triazoliumiodid 5, während das Dihydrotriazin-thion 3, unter Eliminierung von Iodwasserstoff in das ladungsfreie Methylthio-dihydrotetrazin 6 übergeht ^{1,2}.

Als elegante Alternative dieser Problem-Lösung bietet sich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie an. Es sollte möglich sein, nur mittels Elementar-Analyse und Kohlenstoff-Spektrum unbekannte Isomere 2, 3 oder 4 eindeutig identifizieren zu können. Allerdings ist mit Hilfe von Tabellen-Werken ¹⁶⁻¹⁸ eine präzise Voraussage der Kohlenstoff-Resonanzen, besonders von 2 und 3, und damit eine sichere Unterscheidung noch nicht möglich. Beide Verbindungstypen können als Thioharnstoff-Derivate angesehen werden, der Einfluß des meso-ionischen Charakters auf die Resonanz des Thiocarbonyl-Kohlenstoffs in 2 ist nicht exakt abzuschätzen.

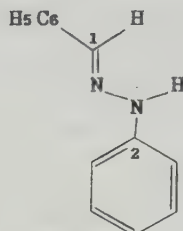
Im Laufe dieser Arbeit wurden nun zahlreiche, konstitutionell gesicherte Verbindungen isoliert. Von diesen Substanzen wurden die ^{13}C -NMR-Daten bestimmt, welche dann zur Interpretation der Spektren neuer Verbindungen herangezogen werden konnten. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt also auf der Erstellung einer ^{13}C -NMR-Daten-Sammlung, mit deren Hilfe ähnliche Strukturprobleme zukünftig schnell gelöst und Reaktionen im ^{13}C -NMR-Experiment verfolgt werden können.

Die Errichtung einer eigenen Basis für die Zuordnung der Resonanz-Signale erscheint aus zwei Gründen notwendig:

1. Selbst bei "einfachen" Molekülen kommt es in der Literatur zu Widersprüchen. Dies sei am Beispiel des Benzaldehyd-phenylhydrazons demonstriert. Siehe hierzu Tabelle 3 auf Seite 9.
2. Eine weitere Unsicherheit ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die chemische Verschiebung, der Lösungsmittel-Shift¹⁶⁻¹⁸. Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, werden alle Spektren in DMSO-d₆ registriert.

Tabelle [3] : ^{13}C - Verschiebungen δ [ppm] des Benzaldehyd-phenyl-
hydrazons

C-1	C-2	Lösungsmittel	Lit.
145.8	137.1	DMSO-d ₆	19
137.3	144.6	CDCl_3 /DMSO-d ₆	20



Die Diskrepanz der chemischen Verschiebungen dieser beiden Resonanzsignale ist nicht auf den Lösungsmiteleinfluß zurückzuführen, die Zuordnungen wurden einfach vertauscht. Eigenen Untersuchungen zufolge ist den Werten von Literatur ²⁰ der Vorzug zu geben.

2. DARSTELLUNG UND NMR-DATEN DER EDUKTE

2.1. Darstellung

2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-halogenide **1** erhält man durch Alkylierung der mesoionischen 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate **20** ²⁻⁶. Diese werden bequem und in hohen Ausbeuten aus den Thiohydraziden **19** und Schwefelkohlenstoff hergestellt ^{4,21,22}. Thiohydrazide **19** zeichnen sich durch einfache Zugänglichkeit und vielseitige präparative Verwendbarkeit aus ^{15,21,43-47}; ihre Darstellung erfolgt durch Thionierung der Carbonsäurehydrazide ^{13,48} ($R^1, R^2 = \text{Aryl}$) oder durch Thioacylierung von Hydrazinen mit Dithiocarbonsäureestern ($R^1 = \text{Aryl}, R^2 = \text{Alkyl}$) ⁴⁹. Schema 6 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 4 enthält die präparativen Ergebnisse dazu.

Schema 6 : Darstellung der 2-Alkylthio-thiadiazolium-halogenide **1**

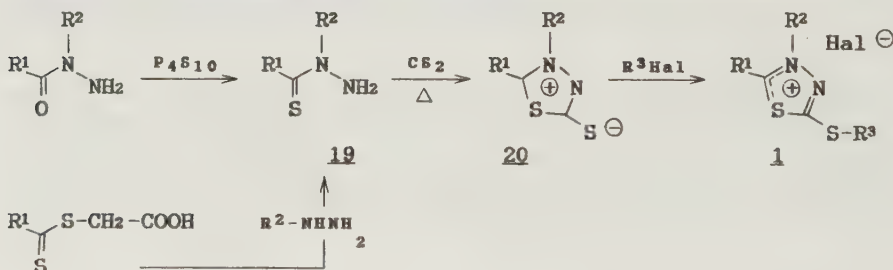


Tabelle 4 : Ergebnisse zu Schema 6

R^1	R^2	Ausbeute	R^3	Hal	Ausbeute
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	19a	CH ₃	I	1aa 96 %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	19b	CH ₃	I	1ba 98 %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		CH ₂ COOH	Br	1bb 88 %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		CH ₂ COOCH ₃	Br	1bc 85 %
C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	19c	CH ₃	I	1ca 98 %
C ₆ H ₅	CH ₃	19d	CH ₃	I	1da 97 %
C ₆ H ₅	CH ₃		CH ₂ COOH	Br	1db 96 %
C ₆ H ₅	CH ₃		CH ₂ COOCH ₃	Br	1dc 94 %

2.2. ^{13}C -NMR-Daten der Edukte

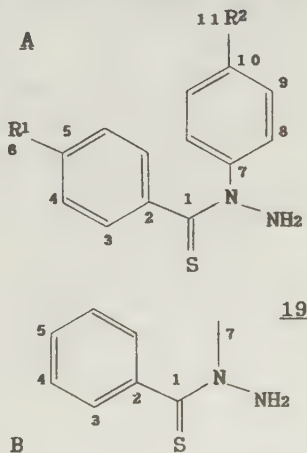
Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen 19, 20 und 1 wurden alle in DMSO- d_6 mit TMS als internem Standard aufgezeichnet. Bezüglich Geräte- und Aufnahme-Parameter siehe Abschnitt 4.1.2.. Im Hinblick auf eine minimale Registrier-Dauer wurden die Konzentrationen maximal gehalten; sie sind also, auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten, von Fall zu Fall verschieden. Dieser Einfluß auf die chemische Verschiebung wurde vernachlässigt.

Die Numerierung der Kohlenstoff-Atome wurde willkürlich gewählt, die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von Tabellen-Werken, unter Erhaltung einer internen Konsistenz ¹⁶⁻¹⁸. Die mit " * " gekennzeichneten chemischen Verschiebungen sind nicht eindeutig zuzuordnen, sie sind untereinander vertauschbar. Diese Unsicherheit hat jedoch keinen Einfluß auf das Verständnis, da es sich hier entweder um nahezu identische Resonanzen oder um Signale der Aryl-Liganden handelt. Diese Punkte gelten für alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren.

2.2.1. Thiohydrazide

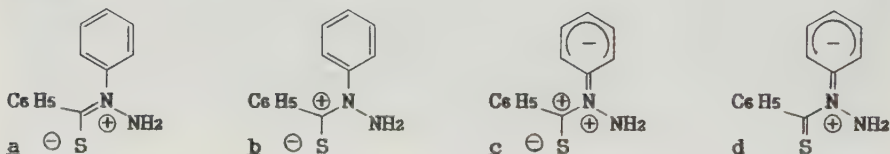
Tabelle 5 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Thiohydrazide 19 in DMSO- d_6 .

Typ R ¹ R ²	A CH ₃ H <u>19a</u>	A H H <u>19b</u>	A H CH ₃ O <u>19c</u>	B - - <u>19d</u>
C-1	187.5	187.2	186.3	182.6
C-2	138.8	141.7	141.8	141.0
C-3	127.5	127.5	127.5	126.1
C-4	127.9	127.5	127.5	128.0
C-5	137.6	128.1*	128.0	128.0
C-6	20.6	-	-	-
C-7	142.6	142.6	135.4	41.8
C-8	125.9	126.2	127.5	-
C-9	128.5	128.7	113.8	-
C-10	127.5	127.9*	158.4	-
C-11	-	-	55.4	-



Im Hinblick auf spätere Diskussionen sei hier bereits darauf hingewiesen, daß die Thioamid-Resonanz ^{14,15} die Ausbildung der "Anilin-Mesomerie" in 1-Aryl-thiohydraziden 19 verhindert. Die Existenz einer "Anilin-Mesomerie" äußert sich in einer starken Hochfeld-Verschiebung der o- und p-Kohlenstoffsignale ¹⁶⁻¹⁸. In diesem Fall wären z.B. in 19b für C-8 ca. 115 ppm und für C-10 ca. 120 [ppm] zu verzeichnen gewesen. Siehe hierzu Schema 7.

Schema 7 : Resonanzstrukturen von 19b



Die ¹³-C-NMR-Daten der Tabelle 5 sprechen gegen eine nennenswerte Beteiligung der Grenzstrukturen c und d am Grundzustand von 19b. Die Realisierung einer "Anilin-Mesomerie" ist also an strukturelle Voraussetzungen gebunden und ist somit ein wichtiger Schlüssel für die im Abschnitt 3.1. zu diskutierenden Konstitutionsermittlungen.

2.2.2. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate

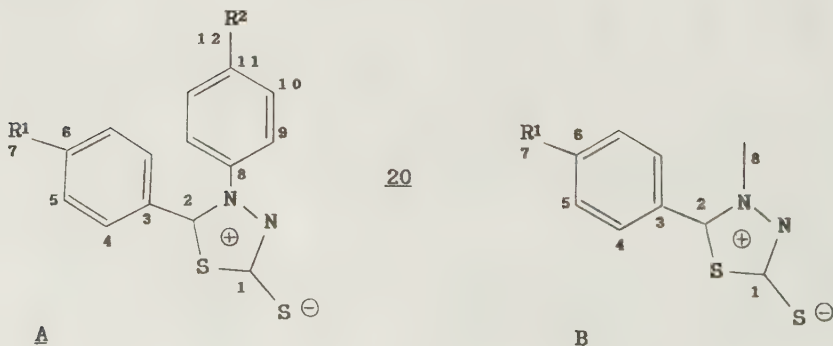


Tabelle 6 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate 20 in DMSO-d_6

Typ R^1 R^2	A CH_3 H <u>20a</u>	A H H <u>20b</u>	A H CH_3O <u>20c</u>	B - - <u>20d</u>
C-1	182.6	182.9	182.6	183.2
C-2	166.4	166.2	165.7	164.5
C-3	121.2	124.0	124.2	123.8
C-4	129.5	129.4*	129.4	129.4*
C-5	129.5	128.9	128.9	129.3*
C-6	142.7	132.1	132.0	132.3

Typ R^1 R^2	A CH_3 H <u>20a</u>	A H H <u>20b</u>	A H CH_3O <u>20c</u>	B - - <u>20d</u>
C-7	20.9	-	-	-
C-8	137.8	137.7	130.5	30.6
C-9	125.9	125.9	127.3	-
C-10	129.5	129.5*	114.4	-
C-11	130.6	130.6	160.3	-
C-12	-	-	55.5	-

2.2.3. 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-halogenide

Tabelle 7 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide 1 in DMSO-d_6

Typ R^1 R^2	A CH_3 H <u>1aa</u>	A H H <u>1ba</u>	A H CH_3O <u>1ca</u>	B - - <u>1da</u>
C-1	170.0	170.5	170.2	170.7
C-2	172.9	172.6	172.3	171.6
C-3	119.5	122.3	122.6	122.2
C-4	130.1	130.2	130.2	130.2
C-5	129.7	129.1	129.2	129.5
C-6	144.5	133.5	133.5	133.8
C-7	21.1	-	-	-
C-8	137.1	136.9	129.7	43.3
C-9	126.1	126.1	127.6	-
C-10	129.7	129.6	114.8	-
C-11	131.5	131.5	161.0	-
C-12	-	-	55.8	-
C-13	16.9	17.0	16.9	16.8

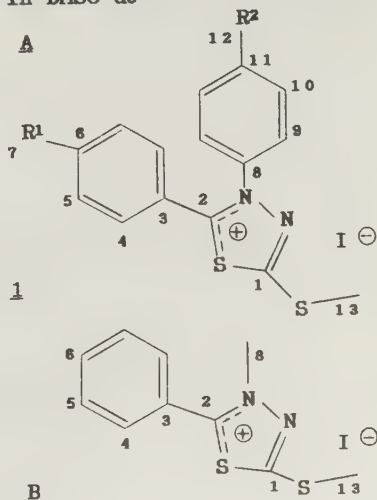
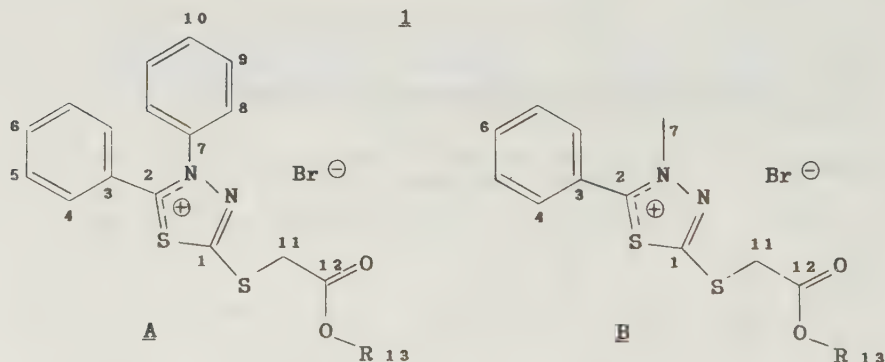


Tabelle 8 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der 2-(Carboxymethylthio)-1.3.4-thiadiazolium-bromide **1** in DMSO- d_6

Typ R	A H 1bb	A CH ₃ 1bc	B H 1db	B CH ₃ 1dc	Typ R	A H 1bb	A CH ₃ 1bc	B H 1db	B CH ₃ 1dc
C-1	169.0	168.0	168.9	168.6	C-8	126.0	125.9	-	-
C-2	173.0	173.1	172.0	171.8	C-9	129.6	129.6	-	-
C-3	122.5	122.5	122.2	122.2	C-10	131.5	131.5	-	-
C-4	130.2	130.2	130.2	130.2	C-11	36.2	35.7	36.0	35.6
C-5	129.1	129.1	129.5	129.5	C-12	168.3	167.8	168.3	167.8
C-6	133.5	133.5	133.8	133.8	C-13	-	52.6	-	52.8
C-7	137.0	137.0	43.2	43.3					



Die Zuordnung der recht gleichartigen Signale C-1, C-2 und C-12, siehe Tabelle 7 und 8, erfolgte nach folgenden Überlegungen:

1. Eine Variation der Alkylthio-Gruppe hat auf C-1 sicher einen größeren Einfluß als auf C-2.
2. Eine Änderung des Liganden am Stickstoff in 4-Position übt wahrscheinlich auf C-1 eine geringere Wirkung aus als auf C-2 und sicher keine mehr auf C-12.
3. Beim Übergang von der Säure zum Ester wird C-12 wohl am stärksten beeinflusst, C-2 sicher nur noch geringfügig.

Die Alkylierung der Thiadiazolium-thiolate **20** zu den Alkylthiothiadiazolium-halogeniden **1** wurde durchgeführt, um die Elektrophilie des Ring-Kohlenstoffs in 5-Position (C-2) zu erhöhen, und damit auch die Reaktivität gegenüber Nucleophilen ¹⁻⁶. Tatsächlich wurden sämtliche Reaktionen von **1** mit Hydrazinen über einen Angriff an der 5-Position formuliert ¹⁻⁶. Vergleicht man nun in **20** und **1** die Resonanzen der Ring-Kohlenstoffe in 2- und 5-Stellung (C-1 und C-2 in den Tabellen 6, 7 und 8), so stellt man an C-1 eine Hochfeld-Verschiebung von 13 bis 14 ppm fest und an C-2 eine Tieffeld-Verschiebung von ca. 7 ppm. Interpretiert man nun diese Tieffeld-Verschiebung mit der beabsichtigten Zunahme der Elektrophilie, so kann man mit gutem Gewissen die Hochfeld-Verschiebung mit einer Abnahme der Elektrophilie erklären ¹⁶⁻¹⁸. Entscheidend ist dabei, daß die beiden Ring-Kohlenstoffe in **1** (C-1, C-2) letztlich nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen. Es muß also künftig nicht nur ein Angriff des Nucleophils in 5-Stellung diskutiert werden, sondern ebenso in der 2-Position.

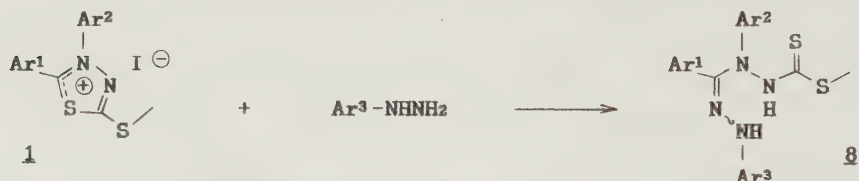
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. REAKTIONEN DER 2-METHYLTHIO-1.3.4-THIADIAZOLIUM-IODIDE

3.1.1. 4.5-Diaryl-iodide 1a-c

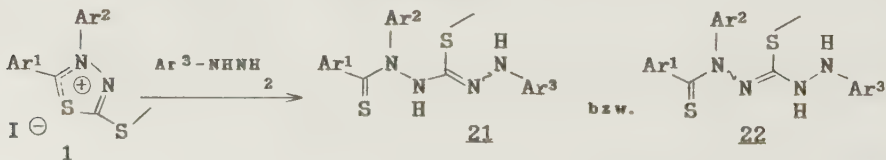
Wie im 1. Kapitel auf Seite 3 bereits erwähnt wurde, können bei der Umsetzung von 4.5-Diaryl-iodiden **1** mit Arylhydrazinen Zwischenstufen isoliert werden, denen von W. ZAHN ⁴ auf Grund einer Thio-carbonyl-Resonanz im ¹³C-NMR-Spektrum die Struktur von Hydrazono-nyl-dithiocarbazinsäureestern **8** zugeschrieben wurde. Siehe hierzu Schema 8. Die Zuordnung der restlichen Resonanz-Signale wurde damals nicht durchgeführt.

Schema 8 : Reaktion der 4.5-Diaryl-iodide **1** mit Arylhydrazinen, Angriff in 5-Position



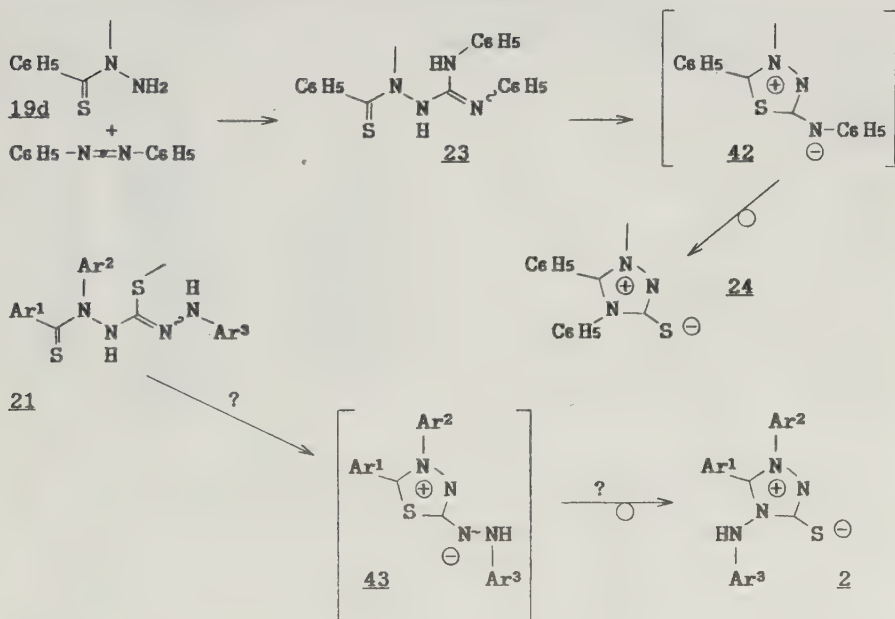
In obigem Schema wird der Angriff des Arylhydrazins in der 5-Stellung formuliert. Wie in Kapitel 2. auf Seite 15 aber schon dargelegt wurde, ist eine Addition an die 2-Position nicht auszuschließen. Ein derartiger Reaktionsablauf sollte die Tautomeren **21** und/oder **22** liefern, also ebenfalls Zwischenstufen mit einer Thio-carbonyl-Funktion. Siehe hierzu Schema 9.

Schema 9 : Reaktion der 4.5-Diaryl-iodide **1** mit Arylhydrazinen, Angriff in 2-Position



Unterstützt wird diese Überlegung durch die Tatsache, daß R.HAMPRECHT ²³ aus 1-Methyl-thiobenzhydrazid 19d und Diphenyl-carbodiimid, über eine zu 21 analoge Zwischenstufe 23, das Triazoliumthiolat 24 isolieren konnte. R.HAMPRECHT postulierte dabei eine Umlagerung des intermediär auftretenden Thiadiazolims 42. Entsprechend könnte es möglich sein, aus 21, unter Eliminierung von Methylmercaptan, über das Thiadiazolhydrazon 43 das Triazoliumthiolat 2 zu erhalten. Siehe hierzu Schema 10. Es sei an dieser Stelle schon darauf hingewiesen, daß neben diesem von R.HAMPRECHT postulierten Mechanismus ein weiterer, wie in Schema 46, Seite 71, dargestellt, vernünftig erscheint.

Schema 10 : Bildung von Triazolium-thiolaten aus Thiohydraziden, Mechanismus nach R.HAMPRECHT ²³



Somit muß also, zusätzlich zu den in Schema 2 auf Seite 4 dargestellten Reaktionswegen, ein weiterer in die Diskussion miteinbezogen werden. Zuerst ist deshalb zu klären, ob die isolierten Zwischenstufen die Konstitution 8 und/oder 21 besitzen.

Die Darstellung der fraglichen Verbindungen 8/21 erfolgte nach Literatur 2,3,6, Schema 11, die Ergebnisse zeigt Tabelle 9. Als Base für die Iodwasserstoff-Abstraktion wurde überschüssiges Arylhydrazin verwendet, im Fall des p-Nitro-phenylhydrazins Triethylamin.

Schema 11 : Reaktion der 4.5-Diaryl-iodide 1 mit Arylhydrazinen

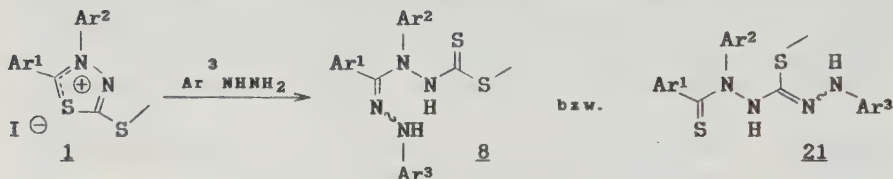
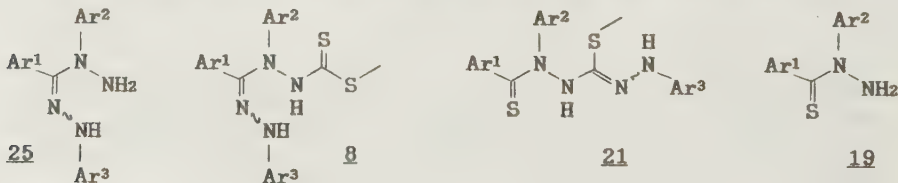


Tabelle 9 : Ergebnisse zu Schema 11

Edukt	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ausbeute
<u>1aa</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>8aa/21aa</u> 93 %
			p-CH ₃ -C ₆ H ₄	<u>8ab/21ab</u> 81 %
			p-Cl-C ₆ H ₄	<u>8ac/21ac</u> 78 %
<u>1ba</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>8ba/21ba</u> 97 %
			p-CH ₃ -C ₆ H ₄	<u>8bb/21bb</u> 96 %
			p-Cl-C ₆ H ₄	<u>8bc/21bc</u> 91 %
			m-Cl-C ₆ H ₄	<u>8bd/21bd</u> 98 %
			o-Cl-C ₆ H ₄	<u>8be/21be</u> 97 %
			p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	<u>8bf/21bf</u> 99 %
			p-NO ₂ -C ₆ H ₄	<u>8bg/21bg</u> 45 %
<u>1ca</u>	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>8ca/21ca</u> 95 %

Verbindung 8 kann als substituiertes Hydrazidin betrachtet werden, 21 als ein Thiohydrazid-Derivat. Es ist also zweckmäßig, die ¹³C-NMR-Spektren von 8 und/oder 21 mit denen der Thiohydrazide 19 (Tabelle 5 auf Seite 11) und der Hydrazidine 25 zu vergleichen.



Die Darstellung der Hydrazidine 25 erfolgte nach H.BAUER ^{24,25} durch Einwirkung von Hydrazinen auf Methylthio-hydrazonium-iodide 44. Diese sind in sehr guten Ausbeuten durch Alkylierung der Thiohydrazide 19 mit Methyljodid zugänglich.

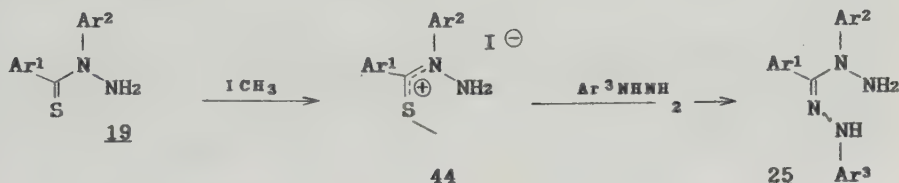
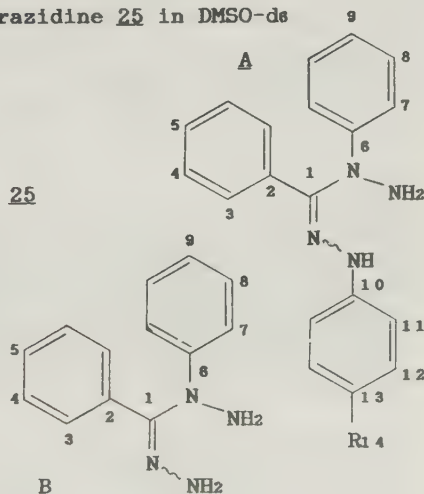


Tabelle 10 :

¹³C-Verschiebungen δ [ppm] der Hydrazidine 25 in DMSO-d₆

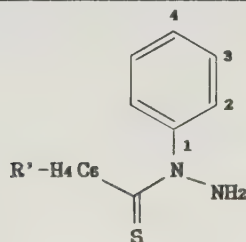
Typ R	A H	A CH ₃	B -
C-1	134.3	134.4	134.6
C-2	137.9	137.4	139.5
C-3	126.1	126.0	125.5
C-4	128.2*	128.2*	128.1*
C-5	127.5	127.4	127.1
C-6	147.6	147.6	147.4
C-7	112.8°	112.8°	112.1
C-8	128.7*	128.7*	128.6*
C-9	118.2	118.2	117.8
C-10	145.0	142.7	-
C-11	112.6°	112.5°	-
C-12	128.8	129.3	-
C-13	119.0	127.6	-
C-14	-	20.2	-



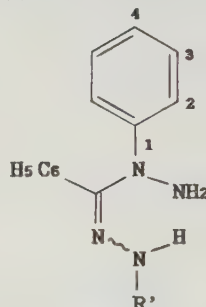
Vergleicht man nun die Resonanz-Signale der Ar²-Liganden in den Thiohydraziden 19a,b (Tabelle 5 auf Seite 11, C-7 bis C-10) und den Hydrazidinen 25 (Tabelle 10, C-6 bis C-9), so erkennt man einen gravierenden Unterschied ¹⁶⁻¹⁸ : Ar² in den Hydrazidinen zeigt eine ausgeprägte "Anilin-Mesomerie", Ar² in den Thiohydraziden dagegen nicht - siehe dazu auch Seite 12. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die entscheidenden Resonanz-Signale in Tabelle 11 auf Seite 20 einander gegenübergestellt. Die Numerierung der Kohlenstoffatome wurde dabei neu gewählt.

Tabelle 11 : Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] in DMSO- d_6

Typ R'	<u>19</u> H	<u>19</u> p-CH ₃	<u>25</u> H	<u>25</u> C ₆ H ₅	<u>25</u> p-CH ₃ -C ₆ H ₄
C-1	142.6	142.6	147.4	147.6	147.6
C-2	126.2	125.9	112.1	112.8/112.6	112.8/112.5
C-3	128.7	128.5	128.6/128.1	128.7/128.2	128.7/128.2
C-4	127.9/128.1	127.5	117.8	118.2	118.2



19



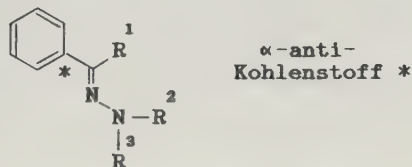
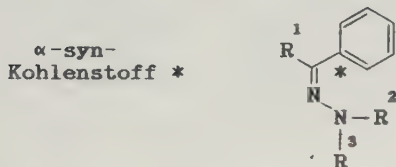
25

Die Hochfeld-Verschiebung in 25 von ca. 13 ppm an C-2 und ca. 10 ppm an C-4, verglichen mit 19, ist so markant, daß sie als Kriterium für die Unterscheidung zwischen den Isomeren 8 und 21 verwendet werden kann. Da der Aryl-Ligand der Hydrazon-Funktion in 25 ebenfalls eine sehr ausgeprägte Hochfeld-Verschiebung der o- und p-Resonanzsignale zeigt, ist also bei 8 zweimal die "Anilin-Mesomerie" zu erwarten, bei 21 dagegen höchstens einmal.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der fraglichen Verbindungen 8/21 zeigen nun eine Besonderheit : Einige Kohlenstoffatome liefern zwei Resonanzsignale. Da dies neben o- und m- auch p- und quartäre Atome sind, liegen zwei Moleküle mit verschiedenen chemischen Verschiebungen vor. Siehe hierzu Tabelle 14 auf Seite 24. Die "Anilin-Mesomerie" erscheint viermal, so daß es sich jeweils um Isomere des Typs 8 handelt. Einen weiteren Beweis für die Stereoisomerie der fraglichen Verbindungen, das Fehlen konstitutioneller Unterschiede, liefern auch die Resonanz-Signale der Thiocarbonyl-Funktion. Da diese sehr empfindlich auf eine Änderung der Substituenten in α -Position reagieren¹⁸, ist die Aufspaltung von rund 1.5 ppm viel zu gering, um von Konstitutionsisomeren verursacht zu werden. W.ZAHN⁴ hatte also recht mit seinem Postulat, daß die isolierten Zwischenstufen Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8 seien.

Durch Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Zwischenstufen 8/21 mit denjenigen der Thiohydrazide 19 und der Hydrazidine 25 konnte also geklärt werden, daß Arylhydrazine 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazoliumiodide 1 in 5-Stellung angreifen und dabei Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8 gebildet werden.

Als nächstes war nun die Frage zu klären, durch welche Faktoren die Aufspaltung der Resonanz-Signale verursacht wird. Da die Konfiguration der Hydrazon-Komponente in 8 noch nicht bekannt war, konnten syn-anti-Isomere vermutet werden. Die Konfiguration von Oximen und Hydrazonen läßt sich, wenn die ^{13}C -NMR-Spektren beider Isomere vorliegen, aus den Resonanz-Signalen der α -Kohlenstoffe ermitteln ^{18,26-30}. α -syn-C-Atome zeigen gegenüber den α -anti-Kernen eine ausgeprägte Hochfeld-Verschiebung, den sogenannten "steric compression shift", der mehr als 6 ppm beträgt.



Betrachtet man nun die chemischen Verschiebungen am α -Kohlenstoff in 8, siehe C-3 in Tabelle 14 auf Seite 24, so erkennt man, daß die Aufspaltung von maximal 0.5 ppm viel zu gering ist, um von einem syn-anti-Iomeren-Gemisch verursacht zu werden. Diese Behauptung wird auch durch den Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Daten einiger Benzophenon-hydrazone 27 untermauert, siehe Tabelle 12 auf Seite 22. Die Darstellung der Hydrazone 26 und 27 erfolgte nach Literaturangaben^{31,32}. Das Benzaldehyd-phenylhydrazon ermöglichte dabei die eindeutige Zuordnung der Resonanz-Signale von C-1 und C-4 in 27, mit R = Wasserstoff.

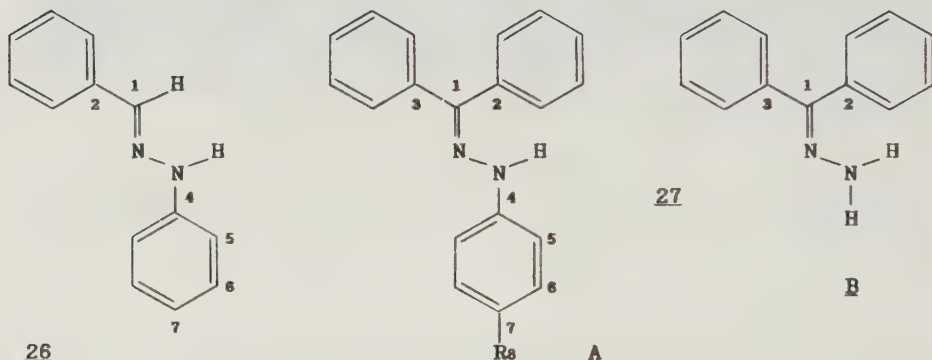
In den "symmetrischen" Benzophenon-hydrazonen 27 hat man nun Moleküle mit gleichwertigen α -syn- und α -anti-Kohlenstoffen, die einen direkten Vergleich mit 8 bzw. 25 erlauben. Diese Gegenüberstellung liefert folgende Ergebnisse :

1. 8 liegt in einer einzigen Konfiguration vor, die Aufspaltung der Resonanz-Signale muß demnach durch verschiedene Konformationen verursacht werden ^{18,33}.
2. Die Identität der chemischen Verschiebungen von C-2 in 27 (siehe Tabelle 12 auf Seite 22) mit C-3 in 8 (siehe Tabelle 14 auf Seite 24) beweist die syn-Stellung der Hydrazon-Komponente in 8, bezogen auf den α -Kohlenstoff. 8 besitzt also E-Konfigu-

ration. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Resonanz-Signale auf Seite 23 einander gegenübergestellt

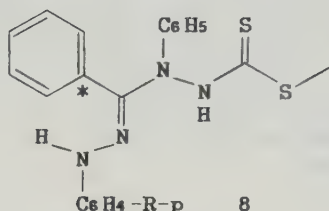
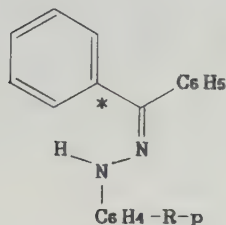
3. Die bislang unbekannte Konfiguration der Hydrazidine 25 konnte nun auch geklärt werden. 25 liegt in der Z-Konfiguration vor.

Tabelle 12 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Hydrazone 26 und 27 in DMSO-d_6



Formel Typ R	<u>26</u> -	<u>27</u> A H	<u>27</u> A Cl	<u>27</u> A CH ₃ O	<u>27</u> A NO ₂	<u>27</u> B -
C-1	136.6	143.1	143.8	141.8	148.1	144.7
C-2	136.0	133.1	132.9	133.1	132.5	133.2
C-3	-	138.8	138.5	138.8	138.8	138.9
C-4	145.5	145.4	144.3	139.3	150.9	-
C-5	112.3	113.2	114.5	114.0*	112.4	-
C-6	129.2*	129.1	128.5	114.3*	125.5	-
C-7	118.9	119.4	122.6	153.0	138.0	-
C-8	-	-	-	55.2	-	-
p-C	127.9	127.8	127.8	127.3	128.7	127.2
p-C	-	129.1	128.9	128.8	129.3	128.5
o/m-C	125.8	129.5	129.3	129.4	129.3	129.4
o/m-C	128.7*	128.9	128.9	129.0	128.9	128.7
o/m-C	-	128.3	128.1	128.1	128.2	128.0
o/m-C	-	126.1	126.1	125.7	126.7	125.6

Tabelle 13 : Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der α -Kohlenstoffe * in DMSO-d_6



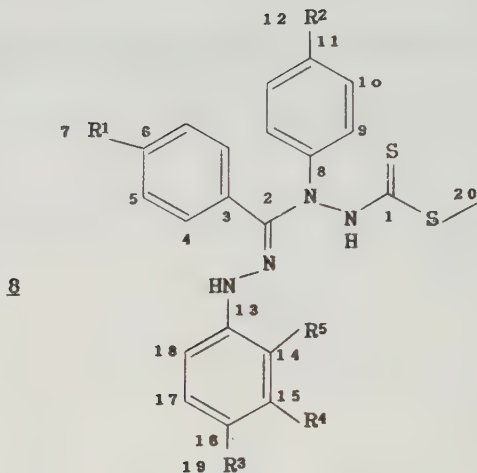
R	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	CH ₃ O	NO ₂	NO ₂
	<u>27</u>	<u>8ba</u>	<u>27</u>	<u>8bc</u>	<u>27</u>	<u>8bf</u>	<u>27</u>	<u>8bg</u>
α -C	133.1	132.9 132.8	132.9	132.8 132.5	133.1	132.9 132.5	132.5	132.5 132.2

Von der Verbindung 8ab ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$, bzgl. R^{1-5} siehe allg. Formel Seite 24) konnte in DMSO-d_6 kein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt werden. Ein bis zwei Minuten nach dem Auflösen erstarrte die klare Lösung zu einem hellgelben, sehr kompakten Kristallbrei. Analoge Schwierigkeiten gab es bei 8bb ($\text{R}^3=\text{CH}_3, \text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$). Hier war jedoch die Suspension dünnflüssiger, so daß ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgezeichnet werden konnte. Bei einem Versuch mit 8bb und nicht-deutertem DMSO wurde von diesem Niederschlag, gelöst in CDCl_3 , ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt, welches ein Verhältnis 8bb: $\text{DMSO} = 1:1$ zeigte. Mit Ethanol konnte aus dieser CDCl_3 -Lösung wieder reines 8bb isoliert werden. Das kristalline Addukt von DMSO an 8bb wurde nicht weiter untersucht.

Die erste Zeile von Tabelle 14 auf Seite 24 enthält die relativen Integrale der beiden Thiocarbonyl-Signale. Eine quantitative Interpretation dieser Zahlen ist unzulässig, da die Signale verhältnismäßig klein sind, und somit der Einfluß des Rauschens relativ groß und nicht kalkulierbar ist. Trotzdem erhält man einen ungefähren Anhaltspunkt über die Größe des Konformeren-Verhältnisses. Ungeachtet der genannten Unsicherheiten wurde gerade dieses Signal-Paar gewählt, da es in allen Fällen isoliert und gut getrennt erscheint. In allen Verbindungen überwiegt dasjenige Konformere, dessen Thiocarbonyl-Resonanz bei höherem Feld erscheint.

Tabelle 14 :

¹³C - Verschiebungen
δ [ppm] der Hydrazono-
yl-dithiocarbazinsäure-
methylester 8 in
DMSO-d₆

[illegible]

Fortsetzung : Tabelle 14

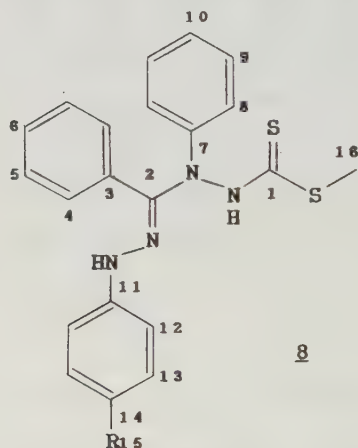
R ¹	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H
R ²	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃ O
R ³	H	Cl	H	CH ₃	Cl	H	H	CH ₃ O	NO ₂	H
R ⁴	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H
C-8	142.3	142.3	142.3	142.3	142.1	142.1	140.9	142.4	142.0	136.2* 135.9*
C-9	115.1 113.3	115.3 113.5	115.1 113.3	115.0 113.3	115.2 113.5	115.3 113.6	115.8 113.9	114.9 113.2	115.9 114.2	117.5 115.5
C-10	129.3	129.3	129.3	129.5	129.3	129.3	129.4	129.3	129.4	114.9
C-11	122.6 121.1	122.7 121.2	122.7 121.2	122.9 121.1	122.7 121.3	122.8 121.4	123.4 121.8	122.6 121.0	123.6 121.9	155.6 154.5
C-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.4
C-13	144.3	143.2	144.2	141.9	143.1	145.6	140.3 139.6	136.2	149.8 149.4	144.6
C-14	112.6	114.2	112.9 112.7	112.9 112.8	114.5 114.2	112.5 112.1	116.9 116.6	114.1 113.9	112.5 112.2	112.9
C-15	129.1	128.8	129.1	129.5	128.9	133.9	129.2	114.6	125.9	129.3
C-16	119.9	123.3	120.1	128.8	123.4	119.5	120.6 120.2	153.5	139.5	120.1
C-17	129.1	128.8	129.1	129.5	128.9	130.7	129.0	114.6	125.9	129.3
C-18	112.6	114.2	112.9 112.7	112.9 112.8	114.5 114.2	111.5	114.1	112.9 112.8	112.5 112.2	112.9
C-19	-	-	-	20.2	-	-	-	55.2	-	-
C-20	17.5 17.1	17.6 17.2	17.5 17.2	17.5 17.2	17.5 17.2	17.5 17.2	17.4 17.0	17.5 17.2	17.5 17.3	17.7 17.3

Die Aufspaltung der Resonanz-Signale von **8** und damit die Präsenz zweier Konformer ist nicht nur in DMSO-d₆ sichtbar, sondern auch in CDCl₃ und Aceton-d₆. Tabelle 15 enthält die ¹³C-NMR-Daten einiger Vertreter in diesen Lösungsmitteln; die Numerierung der Koh-

lenstoff-Atome wurde dabei neu gewählt. Diejenigen Signale, die in DMSO-d₆ sehr stark aufgespalten sind, erscheinen hier extrem breit und mit äußerst geringer Intensität. Diese Resonanzen werden mit einem Stern * gekennzeichnet. Nicht eindeutig zuzuordnende und damit vertauschbare Signale werden mit * und ° hervorgehoben.

Tabelle 15 :

¹³C - Verschiebungen
δ [ppm] der Hydrazone-
yl-dithiocarbazinsäure-
remethylester **8** in
[1] : CDCl₃
[2] : Aceton-d₆



R LM	H <u>8ba</u> [2]	H <u>8ba</u> [1]	CH ₃ <u>8bb</u> [1]	Cl <u>8bc</u> [1]	CH ₃ O <u>8bf</u> [1]
C-1	203.9 *	205.2 *	205.3 *	205.2 *	206.0 *
C-2	135.1 *	134.4 *	134.3 *	135.2 *	133.8 *
C-3	134.1 *	132.2 *	132.3 *	132.1 *	132.4 *
C-4	127.4	126.0	125.9	126.1	125.9
C-5	130.4*	130.0°	130.0°	130.0°	130.0°
C-6	129.2	129.2	128.8	129.1	129.1
C-7	143.7°	143.0	143.1	142.9	143.2
C-8	115.5 *	113.7 *	113.7 *	113.7 *	113.7 *
C-9	129.9*	129.1°	129.1°	129.1°	129.1°
C-10	122.3 *	123.3 *	123.3 *	123.4 *	123.1 *
C-11	145.5°	143.9	141.6	142.6	138.0
C-12	113.9	113.3	113.3	114.5	114.5*
C-13	129.2*	129.2	129.7	129.1	114.8*
C-14	121.2	120.8	130.0	125.5	154.5
C-15	-	-	20.6	-	55.7
C-16	18.1	17.9	17.9	18.0	18.0

Nachdem nun feststeht, daß die isolierbaren Zwischenstufen der Reaktion von 4.5-Diaryl-1.3.4-thiadiazoliumiodiden 1 mit Arylhydrazinen in Lösung als Dithiocarbazinsäureester 8 vorliegen, können jetzt deren Ringschluß-Reaktionen genauer untersucht werden. Wie auf Seite 3 schon erwähnt wurde, führte die trockene Thermolyse ausschließlich zu 1.3.4-Thiadiazolon-hydrazonen 4³. Da aber die strukturellen Details von 8 nur für den gelösten Zustand bekannt sind, erscheint es sinnvoll, die Thermolyse ebenfalls in Lösungsmitteln durchzuführen. Die Schemata 12 bis 15 zeigen die Reaktionsabläufe, die Tabellen 16 bis 19 enthalten die Ergebnisse dazu.

Um den Einfluß der Temperatur konstant zu halten, wurden Solventien mit nahezu identischen Siedepunkten gewählt. Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Verbindung 8 mußten die Thermolysen in Suspension durchgeführt werden. Da die Schmelzpunkte der Verbindungen 8 zwischen 130 und 150 °C liegen, die Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel aber nur bei circa 80 °C, ist anzunehmen, daß es sich um "echte" Lösungsthermolysen handelt.

Vorversuche in Ethanol als Lösungsmittel erweckten den Eindruck, die Cyclisierung verlaufe nicht reproduzierbar. Im Laufe der Zeit wurden die Gründe für diese "Willkür" entdeckt. Von großer Bedeutung für die Produktbildung war dabei die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs im Reaktionskolben. Bei gleicher Siedezeit brachte ein vorgeheiztes Ölbad andere Ergebnisse als ein kaltes. Bei der mit einem Stern * gekennzeichneten Thermolyse aus Tabelle 16 wurde der Reaktionskolben ausnahmsweise in das kalte Ölbad gegeben und zusammen mit diesem erhitzt.

Ferner spielte die Korngröße und die Aggregation des Eduktes eine entscheidende Rolle. Je feiner dies verteilt war, desto mehr an Isomerem 2 wurde gebildet. Offensichtlich handelt es sich hier teilweise um eine "Feststoffthermolyse" und die Lösungsgeschwindigkeit beeinflußt die Produktbildung. Bei den hier zusammengestellten Versuchsergebnissen wurde zu Beginn der Thermolyse auf eine möglichst homogene Suspension geachtet.

Schema 12 : Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäuremethyl-ester 8b in protischen Lösungsmitteln

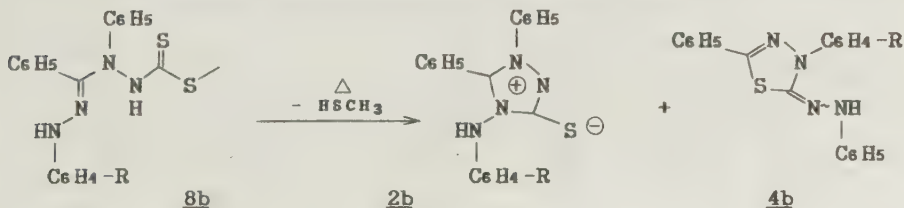


Tabelle 16 : Ergebnisse zu Schema 12

R	Lös.mit.	t	Ausbeute	Ausbeute	Edukt
H	Ethanol	5 h	<u>2ba</u> 13 %	<u>4ba</u> 53 %	<u>8ba</u> 17 %
H	Ethanol	6 h	<u>2ba</u> 18 %	<u>4ba</u> 45 %	<u>8ba</u> 13 %
H	Ethanol	7 h	<u>2ba</u> 19 %	<u>4ba</u> 50 %	<u>8ba</u> -
* H	Ethanol	7 h	<u>2ba</u> 2 %	<u>4ba</u> 66 %	<u>8ba</u> -
p-CH ₃	Ethanol	6 h	<u>2bb</u> 23 %	<u>4bb</u> 32 %	<u>8bb</u> 12 %
p-Cl	Ethanol	7 h	<u>2bc</u> 8 %	<u>4bc</u> 66 %	<u>8bc</u> -
m-Cl	Ethanol	7 h	<u>2bd</u> 22 %	<u>4bd</u> 21 %	<u>8bd</u> -
o-Cl	Ethanol	7 h	<u>2be</u> 14 %	<u>4be</u> -	<u>8be</u> 53 %
H	i-Propanol	4 h	<u>2ba</u> 5 %	<u>4ba</u> 69 %	<u>8ba</u> -
p-CH ₃	i-Propanol	5 h	<u>2bb</u> 12 %	<u>4bb</u> 46 %	<u>8bb</u> -
m-Cl	i-Propanol	6 h	<u>2bd</u> 21 %	<u>4bd</u> 19 %	<u>8bd</u> 33 %

Die Trennung der Isomeren 2 und 4 ist auf Grund der extremen Schwerlöslichkeit des Mesoions 2 durch fraktionierte Kristallisation nahezu quantitativ möglich. Die langen Siedezeiten hatten allerdings zur Folge, daß sich das meist recht labile Isomere 4 im Verlauf der Thermolyse z.T. wieder zersetzte.

Schema 13 : Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäuremethylester 8b in unpolaren Lösungsmitteln



Tabelle 17 : Ergebnisse zu Schema 13, Lösungsmittel ist Cyclohexan

R	t	Ausbeute	Edukt	R	t	Ausbeute	Edukt
H	65'	<u>4ba</u> 68 %	<u>8ba</u> 5 %	m-Cl	2 h	<u>4bd</u> 71 %	<u>8bd</u> 19 %
H	80'	<u>4ba</u> 85 %	<u>8ba</u> -	o-Cl	3 h	<u>4be</u> -	<u>8be</u> 85 %
p-CH ₃	60'	<u>4bb</u> 76 %	<u>8bb</u> -	p-CH ₃ O	3 h	<u>4bf</u> 78 %	<u>8bf</u> -
p-Cl	3 h	<u>4bc</u> 85 %	<u>8bc</u> -				

Fortsetzung von Tabelle 17 : Lösungsmittel ist Benzol

R	t	Ausbeute	Edukt
H	45'	<u>4ba</u> 73 %	<u>8ba</u> 19 %
H	65'	<u>4ba</u> 90 %	<u>8ba</u> 5 %
H	75'	<u>4ba</u> 93 %	<u>8ba</u> -

R	t	Ausbeute	Edukt
p-CH ₃	75'	<u>4bb</u> 91 %	<u>8bb</u> -
p-CH ₃ O	2 h	<u>4bf</u> 70 %	<u>8bf</u> -

Schema 14 : Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäuremethylester 8a in diversen Lösungsmitteln

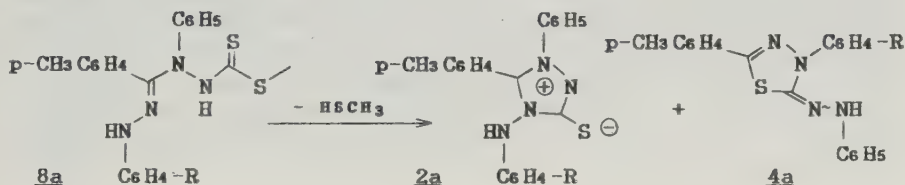


Tabelle 18 : Ergebnisse zu Schema 14

R	Lös.m.	t	Ausbeute	Ausbeute
H	CH ₃ CN	7 h	<u>2aa</u> 2 %	<u>4aa</u> 55 %
H	C ₆ H ₁₂	4 h	<u>2aa</u> -	<u>4aa</u> 91 %
p-CH ₃	C ₂ H ₅ OH	7 h	<u>2ab</u> 18 %	<u>4ab</u> 60 %
p-CH ₃	C ₆ H ₁₂	4 h	<u>2ab</u> -	<u>4ab</u> 86 %
p-CH ₃	CH ₃ CN	7 h	<u>2ab</u> 3 %	<u>4ab</u> 58 %
p-Cl	C ₆ H ₁₂	4 h	<u>2ac</u> -	<u>4ac</u> 93 %

Schema 15 : Trockene Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäuremethylester 8a bei 143 - 145 °C

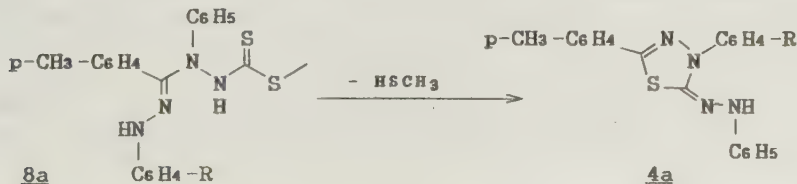


Tabelle 19 :

Ergebnisse zu Schema 15

R	Ausbeute	
H	<u>4aa</u>	67 %
p-CH ₃	<u>4ab</u>	81 %
p-Cl	<u>4ac</u>	86 %

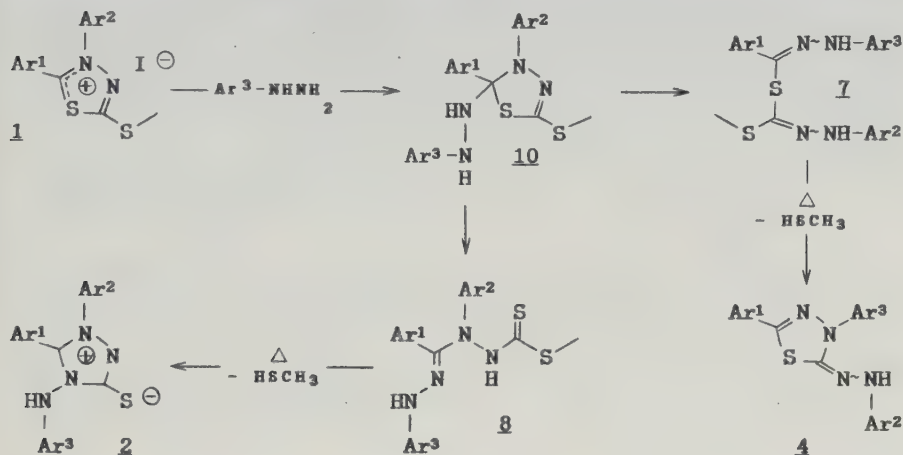
In unpolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan, Benzol) wird, wie auch bei der Thermolyse in der Schmelze, ausschließlich das 1.3.4-Thiadiazolon-hydrazon 4 gebildet. Dagegen kann in polaren protischen Solventien (Ethanol, Isopropanol) auch der Reaktionspfad, der zum 4-Amino-triazolium-thiolat 2 führt, beschritten werden. Eine quantitative Interpretation der Ergebnisse der Tabellen 16 und 18, die einen Zusammenhang zwischen dem Substituenten R und dem Isomeren-Verhältnis aufzeigen könnten, ist unzulässig, denn die Produktverteilung wird, wie bereits erwähnt wurde, auch durch die Rate der Temperaturerhöhung und durch die nur schwer zu kontrollierende Korngröße des Eduktes bestimmt.

Die Ergebnisse der Tabellen 16 bis 19 lassen, in Anlehnung an Schema 2 von Seite 4, folgenden Reaktionsverlauf vermuten. Das Thiadiazolium-iodid 1 reagiert mit dem Arylhydrazin unter Eliminierung von Iodwasserstoff zum Hydrazino-thiadiazolin 10, welches dann, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, der Temperatur und eventuell noch weiteren Faktoren, den Ring zum Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8 und/oder zum Bis-hydrazonoyl-sulfid 7 öffnet. Von dort ist dann unter Abspaltung von Methylmercaptan der Weg zu den Produkten 2 und 4 vorgezeichnet. Siehe hierzu Schema 16, Seite 31.

Wenn diese Vermutung zutrifft, dann sollte in Benzol bzw. Cyclohexan, ausschließlich das Sulfid 7 entstehen, welches dann mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie identifiziert werden könnte. Von 8ba, Struktur Seite 24, wurde dann auch ein ¹³C-NMR-Spektrum in Benzol-*d*₆ aufgezeichnet, die geringe Löslichkeit von 8ba (20 mg in 2 ml Solvens) machte aber eine Interpretation unmöglich.

Wenn Schema 16 zutrifft, dürfte die Cyclisierung von 8 in DMSO kein Isomeres 4 liefern, da dieses nur aus dem Bis-hydrazonoyl-sulfid 7 gebildet werden sollte und nicht aus dem Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8. Die experimentellen Befunde (Tab. 20, Schema 17) zeigen aber, daß die Heterocyclen 4 sehr wohl gebildet werden! Die Versuche wurden in DMSO-*d*₆ durchgeführt und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich mit den Spektren der reinen Komponenten. (Siehe Kap.3.5)

Schema 16 : Mutmaßlicher Reaktionsverlauf auf Grund der Ergebnisse der Tabellen 16 bis 19



Schema 17 : Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäure-methylester 8 in DMSO-d₆ bei 80 - 85 °C

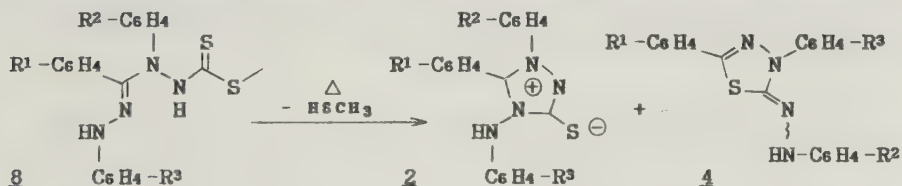
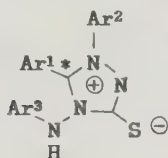


Tabelle 20 : Ergebnisse zu Schema 17

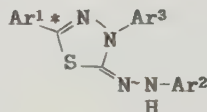
R ¹	R ²	R ³	Edukt	Produkte	I ₂ : I ₄
p-CH ₃	H	H	<u>8aa</u>	<u>2aa</u> , <u>4aa</u>	1.0 : 3.5
H	H	H	<u>8ba</u>	<u>2ba</u> , <u>4ba</u>	1.0 : 4.7
H	p-CH ₃ O	H	<u>8ca</u>	<u>2ca</u> , <u>4ca</u>	1.0 : 1.6

12:14 in Tabelle 20 ist das Integralverhältnis der beiden Resonanzsignale der markierten Kohlenstoffe in 2 und 4 (siehe unten). Es ist nicht sinnvoll, diesen Zahlen allzugroßes Gewicht beizumessen, da die beiden Kerne sicher unterschiedliche Relaxationszeiten besitzen, und damit kein direkter Vergleich der Integrale mehr möglich ist ¹⁶⁻¹⁸. Es soll auch nur ein Eindruck von der ungefähren Zusammensetzung des Isomerengemisches vermittelt werden. Für die Wahl der beiden verwendeten Resonanzsignale war bestimmend, daß sie in allen Fällen gut isoliert erscheinen.



2

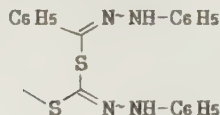
4



Somit vermag der in Schema 16 skizzierte Reaktionsverlauf nicht alle Ergebnisse befriedigend zu erklären, ein Ablauf der Umsetzungen gemäß Schema 2, Seite 4, das im Gegensatz zu Schema 16 ein mobiles Ring-Ketten-Tautomeriegleichgewicht zwischen 10 und 8 annimmt, ist eingehender zu prüfen.

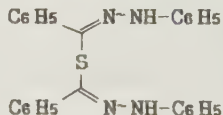
Nach vier Stunden Reaktionszeit bei 85 °C war die Cyclisierung der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäure 8 in DMSO-d₆ in keinem Fall beendet. Neben den Produktsignalen waren stets noch diejenigen der Edukte gut zu erkennen. Es traten aber keine neuen Signale auf, die man den Verbindungen 7, 10 oder einer anderen Spezies hätte zuordnen können. Siehe Schema 2 auf Seite 4.

Wenn die Bildung von 4 tatsächlich über das "Sulfid" 7 erfolgt, muß dessen Lebensdauer so kurz sein, daß im ¹³C-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches keine Signale davon zu beobachten sind. W. ZAHN⁴ isolierte die zu 7 analoge Verbindung 16 und erstellte davon ein ¹³C-NMR-Spektrum. Verbindungen vom Typ 16 sind sehr stabil; analoge Bis-hydrazonoylsulfide wurden von M.S.GIBSON⁵⁰⁻⁵² durch Umsetzung verschiedener Hydrazidhalogenide mit Kaliumthioacetat, sowie 2-Aryl-thiohydraziden mit Sulfonsäure-Derivaten erhalten. Die Resonanzsignale der quartären aromatischen Kohlenstoffe sollten in 16 und 7 nahezu identisch sein und wären im Spektrum des Reaktionsgemisches zu sehen gewesen.



7

16



Schema 19 : Deprotonierung und Konfigurationswechsel der Hydrazono-
noyl-dithiocarbazinsäureester **8** in DMSO-d₆

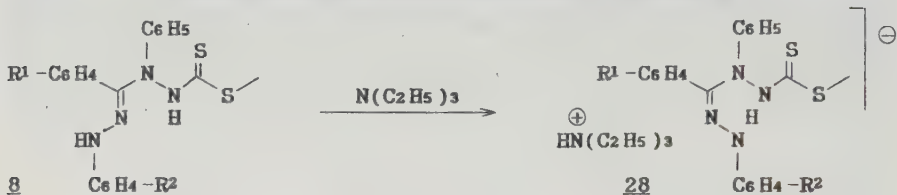
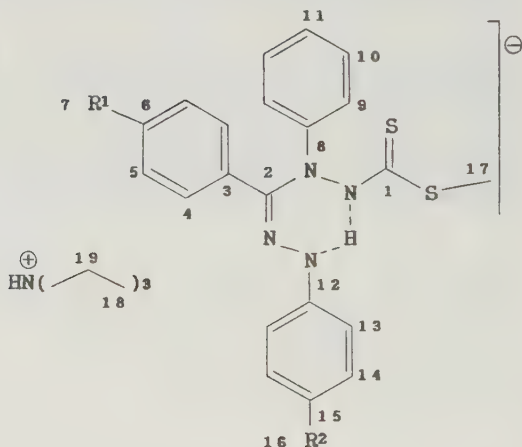


Tabelle 21 :

¹³C- Verschiebungen
δ [ppm] der deproto-
nierten Dithiocarb-
azinsäureester **28** in
DMSO-d₆



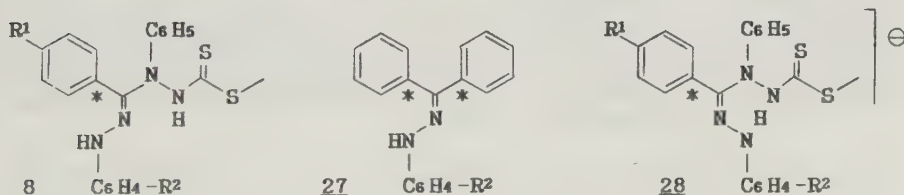
R ¹ R ²	p-CH ₃ H 28aa	H H 28ba	H p-CH ₃ 28bb
C-1	188.2	188.2	188.6
C-2	131.9	134.8	134.8
C-3	136.4	138.5	137.7
C-4	127.1	127.1	126.9
C-5	128.2	127.6	127.6
C-6	138.6	127.1	126.9
C-7	20.8	-	-
C-8	145.2*	145.3*	145.1
C-9	112.8°	112.9°	112.8°

R ¹ R ²	p-CH ₃ H 28aa	H H 28ba	H p-CH ₃ 28bb
C-10	128.2	128.2	128.2
C-11	117.2	117.3	117.3
C-12	145.5*	145.4*	143.1
C-13	112.4°	112.6°	112.5°
C-14	128.8	128.9	129.3
C-15	118.5	118.7	127.2
C-16	-	-	20.2
C-17	16.2	16.3	16.3
C-18	10.3	10.2	9.9
C-19	45.9	45.9	45.9

Die Tieffeld-Verschiebung des α -Kohlenstoffs (C-3) beim Übergang von 8 nach 28 manifestiert die Konfigurationsänderung der Hydrason-Gruppe ^{18, 26-30}. Einen weiteren Beweis für die Z-Konfiguration von 28 liefert der Vergleich mit den Hydrazonen 27. Siehe auch Tabelle 12, Seite 22. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese entscheidenden Resonanzsignale in Tabelle 22 zusammengestellt.

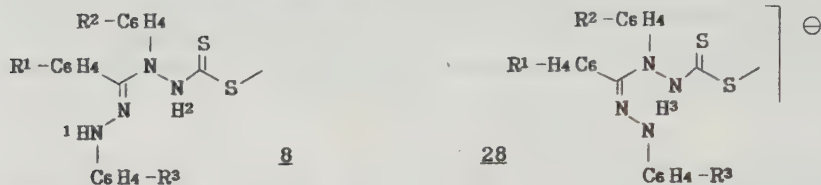
Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von 8 und 28 sowie die Hochfeld-Verschiebung der Thiocarbonyl-Resonanz in 28 zeigen die Deprotonierung von 8 ^{14-18, 34}. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Resonanz-Signale in Tabelle 23 und 24 einander gegenübergestellt. Da die Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8 in DMSO-d₆ als Konformerengemisch vorliegen, zeigen nicht nur die ¹³C-NMR-, sondern auch die ¹H-NMR-Spektren grundsätzlich doppelte Resonanz-Signale. Die Zuordnung der Wasserstoffe H-1 und H-2 in 8 erfolgte durch die Tatsache, daß Thioamid-Protonen acider sind als diejenigen von Hydrazon-Gruppen. In einigen Fällen konnten aber trotz intensiver Bemühungen nicht alle NH-Protonen erkannt werden.

Tabelle 22 : Vergleich der ¹³C-Verschiebungen δ [ppm] der α - Kohlenstoffe * in DMSO-d₆



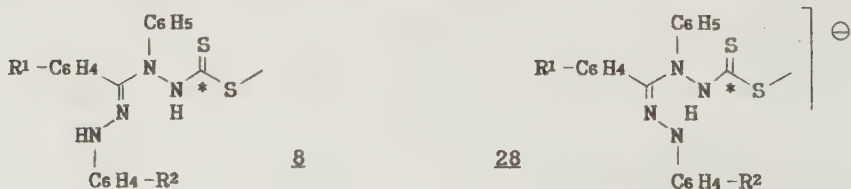
R ¹	R ²	<u>8</u> : α -C	α -syn : <u>27</u> : α -anti	α -C : <u>28</u>
p-CH ₃	H	<u>8aa</u> : 130.1 130.0	133.1 : 138.8	136.4 : <u>28aa</u>
H	H	<u>8ba</u> : 132.9 132.8		138.5 : <u>28ba</u>
H	p-CH ₃	<u>8bb</u> : 133.0 132.8		137.7 : <u>28bb</u>

Tabelle 23 : Vergleich der ^1H -Verschiebungen δ [ppm] der NH-Protonen in DMSO-d_6



R ¹ R ² R ³	p-CH ₃ H H	p-CH ₃ H p-Cl	H H H	H H p-CH ₃	H H p-Cl	H H m-Cl	H H o-Cl	H H pCH ₃ O	H H p-NO ₂	H pCH ₃ O H
H-1	<u>8aa</u> 9.73 8.70	<u>8ac</u> 9.79 8.90	<u>8ba</u> 9.83 8.83	<u>8bb</u> 9.70 8.70	<u>8bc</u> 9.73 8.93	<u>8bd</u> 10.05 9.33	<u>8be</u> 9.06 8.38	<u>8bf</u> 9.65 8.64	<u>8bg</u> 10.18 9.69	<u>8ca</u> 9.62 8.68
H-2	12.21 12.03	12.22 11.99	? 12.04	12.20 11.98	? 12.00	? ?	12.34 ?	12.28 ?	12.11 ?	12.31 12.05
H-3	<u>28aa</u> 11.27	-	<u>28ba</u> 11.37	<u>28bb</u> 11.10	-	-	-	-	-	-

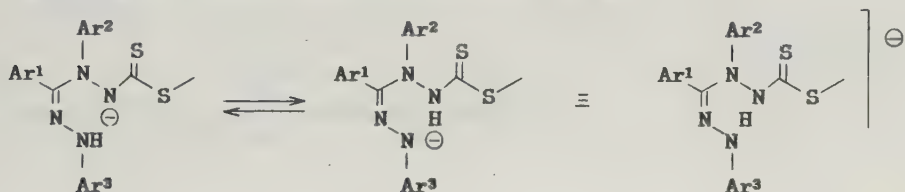
Tabelle 24 : Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Thiocarbonyl-Gruppe * in DMSO-d_6



R ¹	R ²	8 : C=S	C=S : 28
p-CH ₃	H	<u>8aa</u> : 203.4 , 201.9	188.2 : <u>28aa</u>
H	H	<u>8ba</u> : 203.5 , 201.9	188.2 : <u>28ba</u>
H	p-CH ₃	<u>8bb</u> : 203.5 , 202.0	188.6 : <u>28bb</u>

Aus Tabelle 23 geht nun hervor, daß nach der Deprotonierung von **8** die Resonanz-Signale der beiden NH-Protonen verschwunden sind und zwischen ihnen ein neues Signal entstanden ist. Das bedeutet, daß das verbliebene Proton H-3 seine Position zwischen den beiden Stickstoff-Atomen so rasch wechselt, daß nur ein gemittelltes Signal registriert werden kann ^{17,34}. Dieser Sachverhalt soll durch die für **28** gewählte Formulierung zum Ausdruck gebracht werden. Siehe Schema 20. Dies bedeutet aber nicht, daß in **28** symmetrische Wasserstoff-Brücken vorliegen.

Schema 20 : Dynamisches Gleichgewicht bei **28**



Entscheidend ist nun die Tatsache, daß durch Zugabe einer Base eine Konfigurationsänderung der Hydrazon-Gruppe von **8** nach **28** erfolgt, und daß **28**, sicher durch eine intramolekulare Wasserstoff-Brücke, in einer einzigen Konformation fixiert ist, sichtbar an den nun einfachen Resonanz-Signalen.

Als nächstes ist die Frage zu klären, wie in **8** eine Änderung der Konfiguration an der C=N-Doppelbindung erfolgt. In der Literatur werden dazu im wesentlichen zwei Mechanismen diskutiert ³⁵⁻³⁷. Der "lateral shift", über einen Hybridisierungswechsel am Stickstoff, und die 180°-Rotation um die formale C-N-Einfachbindung, nach einer homolytischen oder heterolytischen "Spaltung" der C=N-Doppelbindung. Siehe hierzu Schema 21 auf Seite 38.

Da im vorliegenden Fall bei Raumtemperatur die Konfigurationsänderung nur nach Zugabe einer Base erfolgt, und bei Raumtemperatur weder in **8** noch in **28** ein Konfigurationsgemisch erkennbar ist, erfolgt hier die syn-anti-Isomerisierung sicher nicht durch den "lateral shift", sondern wird basenkatalysiert. Verbindung **8** verfügt über zwei relativ acide NH-Protonen, wobei die Acidität des Thiohydrazid-Wasserstoffs ^{14,15} keiner Diskussion bedarf. Siehe auch Tabelle 23 auf Seite 36.

Schema 21 : syn-anti-Isomerisierung der C=N-Doppelbindung nach Literatur 35-37

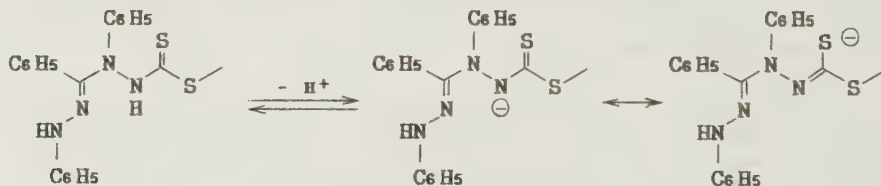


180°-Rotation



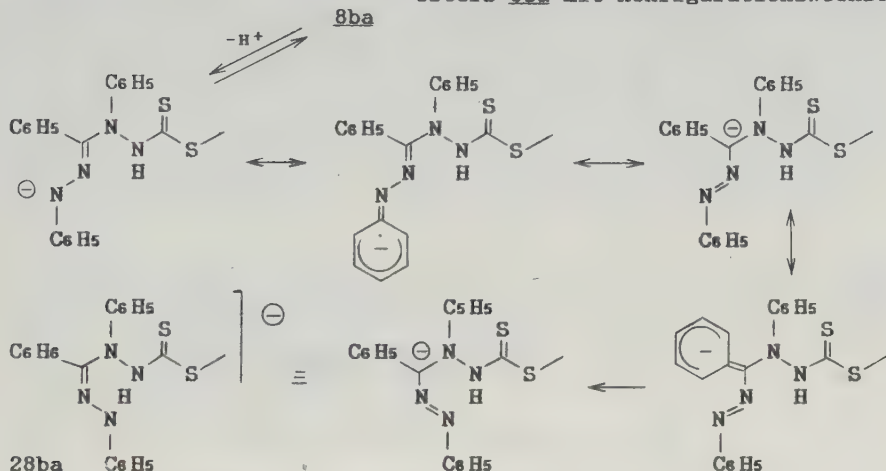
Die Abstraktion des Thiohydrazid-Wasserstoffs hat sicher keinen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse der Hydrazone-Funktion, siehe Schema 22. Nur die Abstraktion des "Hydrazon-Wasserstoffs" hat einen partiellen Einfachbindungscharakter der C=N-Doppelbindung zur Folge und erlaubt somit die 180°-Rotation. Begünstigt wird diese Deprotonierung durch eine gute Resonanzstabilisierung des entstandenen Anions. Siehe hierzu Schema 22.

Schema 22 : Deprotonierung der Thiohydrazid-Funktion des Hydrazono-nyl-dithiocarbazinsäureesters 8ba



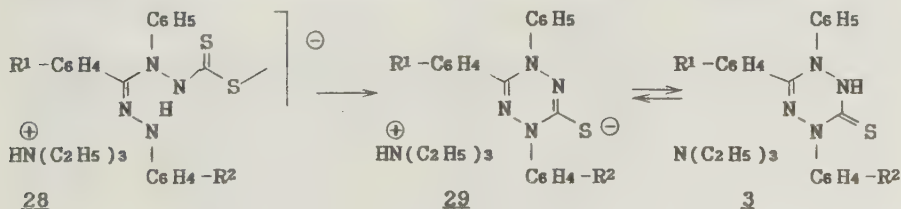
8ba

Fortsetzung von Schema 22 : Deprotonierung der Hydrazon-Funktion des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 8ba mit Konfigurationswechsel



In Einklang mit dem Konfigurationswechsel von 8 steht die Struktur des Thermolyse-Produktes von 28. Nachdem die ^{13}C -NMR-Spektren von 28 registriert waren, wurde die Lösung vier Stunden bei 85°C gehalten und anschließend erneut zur Spektrenaufzeichnung gegeben. In allen Fällen war die Cyclisierung noch nicht beendet, die Edukt- und Produktsignale hatten noch vergleichbare Integrale. Schema 23 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 25 die NMR-Daten.

Schema 23 : Thermolyse der deprotonierten Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 28 in $\text{DMSO}-d_6$ bei 85°C

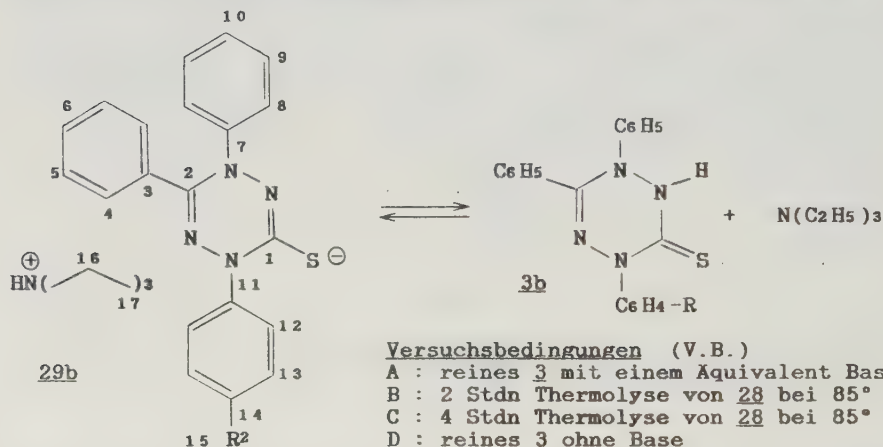


aa : $\text{R}^1 = \text{p-CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$

ba : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

bb : $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{p-CH}_3$

Tabelle 25 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Produkte **3b** und **29b** aus Schema 23, verschiedene Gleichgewichtslagen

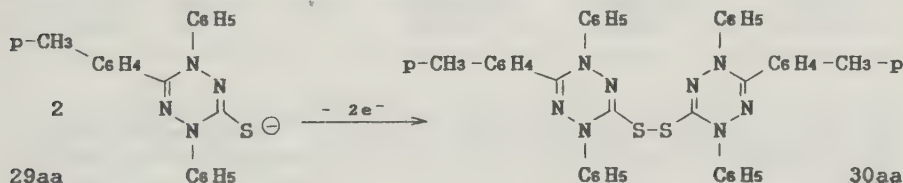


R ² V. B.	H <u>3ba/29ba</u> A	H <u>3ba/29ba</u> B	H <u>3ba/29ba</u> C	H <u>3ba</u> D	CH ₃ <u>3bb/29bb</u> C	CH ₃ <u>3bb</u> D
C-1	175.9	176.8	178.1	180.5	177.5	180.2
C-2	148.4	148.7	149.0	149.6	148.6	149.3
C-3	130.8	130.6	130.4	130.1	130.7	130.0
C-4	127.6	127.4	127.2	127.1	127.4	126.9
C-5	128.7	128.7*	128.8*	129.2*	129.0	129.1*
C-6	130.3	130.6	130.9	131.6	130.7	131.4
C-7	144.0	144.3	144.7	145.6	144.6	145.5
C-8	117.5	117.7	117.8	118.2	117.7	118.0
C-9	128.7	128.9*	129.0*	129.5*	129.0	129.3*
C-10	122.5	123.1	123.5	124.6	123.1	124.4
C-11	143.4	143.1	142.6	142.0	140.7	139.4
C-12	125.0	125.3	125.6	126.4	125.5	126.2
C-13	127.6	127.8	128.0	128.5	128.4	128.9
C-14	125.0	125.5	126.1	127.3	135.0	136.6
C-15	-	-	-	-	20.6	20.5
C-16	45.7	45.9	45.8	-	45.8	-
C-17	10.3	9.9	9.4	-	10.3	-

Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Thermolyse-Produkte aus Schema 23 (V.B. = B, C, Tabelle 25) mit denjenigen der reinen Komponenten **3** (V.B. = D, Tabelle 25) zeigt nun, daß nach der Eliminierung von Methylmercaptan ein dynamisches Gleichgewicht zwischen **29** und **3** vorliegt, welches sich im Laufe der Cyclisierung auf die Seite der neutralen Verbindung **3** verschiebt. Der Anteil der deprotonierten Spezies **29** ist an der Hochfeld-Verschiebung der Thiocarbonyl-Resonanz ¹⁴⁻¹⁸ zu erkennen. Im Fall von **28ba** wurde die Thermolyse nach zwei Stunden unterbrochen und ein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt. Zusätzlich wurde von der reinen Verbindung **3ba** das Kohlenstoff-Resonanzspektrum in DMSO- d_6 unter Zusatz von einem Äquivalent Triethylamin erstellt, Versuchsbedingung A in Tabelle 25.

Die Thermolyse von **28aa** ($\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$ in Schema 23) ergab jedoch nur verschwindende Mengen des Produkt-Gemisches **3aa/29aa**. Die Signalintensitäten waren dabei so gering, daß die zugehörigen Integrale vom Rechner nicht mehr erfaßt wurden. Hauptprodukt der Cyclisierung war dagegen das Disulfid **30aa**, das offensichtlich durch Oxidation von **29aa** entstanden war. Siehe hierzu Schema 24.

Schema 24 : Oxidation von **29aa** in DMSO- s bei 85 °C



Die Identifizierung von **30aa** erfolgte durch Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums mit dem von **30bb** ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$ in Schema 23), welches bei anderer Gelegenheit gebildet und isoliert sowie mittels Elementaranalyse und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert wurde. Siehe Kapitel 3.2.1..

Die Ergebnisse präparativer Versuche zur Thermolyse von Hydrazoneyl-dithiocarbazinsäureestern **8** in Ethanol, Benzol oder Cyclohexan unter Verwendung von Arylhydrazin oder Triethylamin unterscheiden sich erheblich von den eben diskutierten Befunden. Der Grund dafür liegt sicher in der Tatsache, daß die Thermolysen in Suspension durchgeführt wurden und somit auch die Unsicherheiten auftreten, die schon auf Seite 27 besprochen wurden, wie z.B. Korngröße des Eduktes und Geschwindigkeit des Temperaturanstieges. Die Schemata 25 und 26 zeigen die Reaktionsabläufe, die Tabellen 26 und 27 enthalten die Ergebnisse dazu.

Schema 25 : Thermolyse des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters **8ba** unter Basenzusatz in diversen Lösungsmitteln

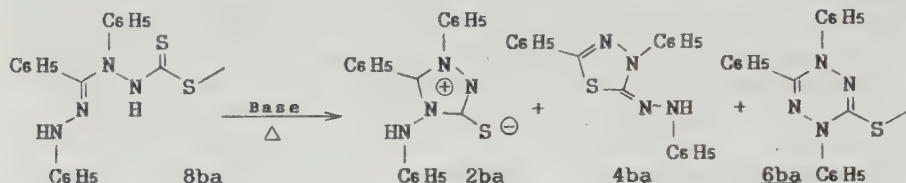


Tabelle 26 : Ergebnisse zu Schema 25

Die Konzentration [mol/l] des Eduktes **8ba** wird mit c abgekürzt, die Zahl der Basen-Äquivalente mit n.

c	n	Base	Lös.m.	2ba	4ba	6ba
.20	2.2	C ₆ H ₅ -NHNH ₂	C ₂ H ₅ OH	28 %	-	29 %
.08	1.1	N(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₆	-	45 %	-
.08	1.1	N(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₁₂	-	80 %	-

Offensichtlich ist in Ethanol mit Phenylhydrazin die Deprotonierung und damit die Konfigurationsänderung des Dithiocarbazinsäureesters **8ba** unvollständig, d.h. die eingesetzte Base ist zu schwach. Sicher ist auch die Bildung des Ammoniumsalzes **2ba**, siehe Schema 19 von Seite 34, in unpolaren Lösungsmitteln erschwert.

Die Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester **8** gehen aus den 2-Alkylthio-thiadiazoliumiodiden **1** und Arylhydrazinen hervor und stellen "nur" manchmal isolierbare Zwischenstufen auf dem Weg von **1** zu den Heterocyclen **2**, **3**, **4** und **6** dar. Es sollte also auch die Reaktion von **1** mit Arylhydrazinen eine Basenabhängigkeit der Produktverteilung aufweisen. Schema 26 zeigt diesen Reaktionsverlauf, Tabelle 27 enthält die Ergebnisse dazu.

Die Verwendung von Triethylamin zur Deprotonierung, an Stelle von überschüssigem Arylhydrazin, hat sich in alkoholischer Lösung als nicht sinnvoll gezeigt, da in diesem Fall die in Schema 28 dargestellte Nebenreaktion sehr ausgeprägt in Erscheinung tritt. Das Ethoxy-thiadiazolin **31** war schon von M.BUSCH ^{42,53,54} aus **1ba** erhalten worden.

Schema 26 : Reaktion des Thiadiazolium-iodids **1ba** mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol

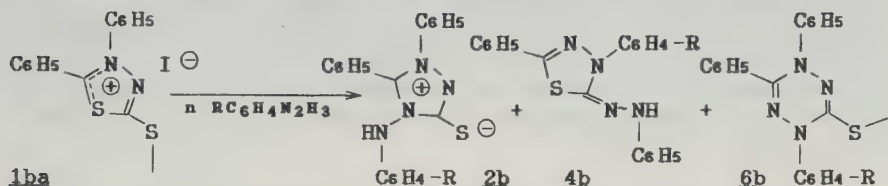
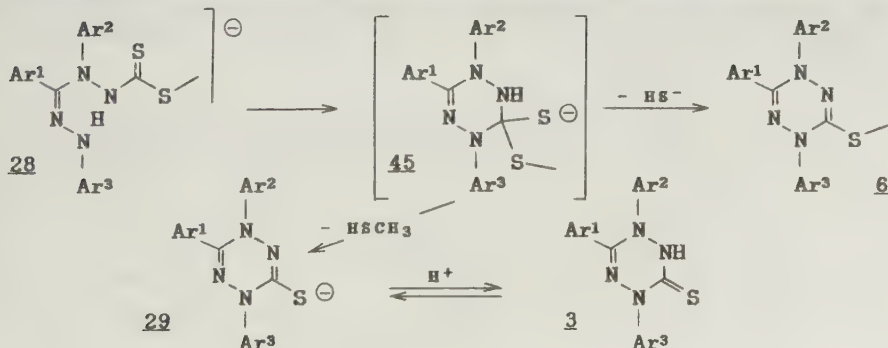


Tabelle 27 : Ergebnisse zu Schema 26

R	c	n	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute
H	.08	3.3	<u>2ba</u> 11 %	<u>4ba</u> 29 %	<u>6ba</u> 14 %
H	.20	3.3	<u>2ba</u> 11 %	<u>4ba</u> 19 %	<u>6ba</u> 10 %
H	.20	4.4	<u>2ba</u> 9 %	<u>4ba</u> 16 %	<u>6ba</u> 16 %
p-CH ₃	.08	2.2	<u>2bb</u> 8 %	<u>4bb</u> 33 %	<u>6bb</u> -
p-CH ₃	.08	3.3	<u>2bb</u> 13 %	<u>4bb</u> 28 %	<u>6bb</u> -
p-CH ₃	.08	4.4	<u>2bb</u> 15 %	<u>4bb</u> 14 %	<u>6bb</u> -

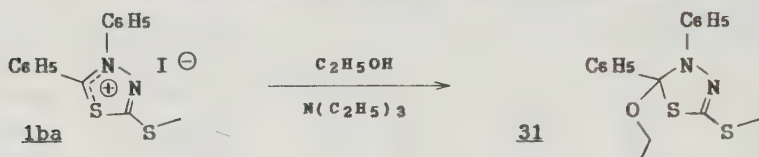
Aus den spektroskopischen und präparativen Ergebnissen geht nun hervor, daß dem deprotonierten Dithiocarbazinsäureester **28** zwei Cyclisierungsmöglichkeiten offen stehen. Siehe hierzu Schema 27.

Schema 27 : Cyclisierung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinesters **28**



Die Eliminierung von Methylmercaptan führt über das deprotonierte Dihydrotetrazin-thion **29** zum Produkt **3**, die Abspaltung des Hydrogensulfid-Anions ergibt das Methylthio-dihydrotetrazin **6**. Ob nun ein neutraler Partner oder ein Anion eliminiert wird, hängt sicher vom verwendeten Lösungsmittel ab. Begünstigt das Solvens die Abspaltung eines Anions, so ist das Hydrogensulfid die bessere Abgangsgruppe, verglichen mit dem Methylthiolat, im Fall der Eliminierung einer ungeladenen Spezies aber das Methanthiol, im Gegensatz zu Schwefelwasserstoff.

Schema 28 : Reaktion des 2-Methylthio-thiadiazoliumiodids **1ba** mit dem Lösungsmittel Ethanol unter Basenzusatz



Untersuchung der HYDRAZONOYL-THIOLCARBAZINSÄURE-METHYLESTER **9**

Wie auf Seite 3 schon erwähnt wurde, führte die Umsetzung der Hydrazono-yl-dithiocarbazinsäureester **8** mit Mesitonitriloxid in hoher Ausbeute zu den Hydrazono-yl-thiocarbazinsäure-S-methylestern **9**³. Einige Vertreter dieser Thiolester **9** wurden in einer Mischung aus Acetonitril und Triethylamin thermisch cyclisiert³. Schema 29 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 28, Seite 45, enthält die Ergebnisse von Literatur³.

Schema 29 : Cyclisierung der Thiolester **9** in Acetonitril/NEt₃



Tabelle 28 :

Ergebnisse zu
Schema 29

R	Formel	Ausbeute	
p-CH ₃	<u>9bb</u>	<u>18bb</u>	55 %
p-Cl	<u>9bc</u>	<u>18bc</u>	96 %
p-NO ₂	<u>9bg</u>	<u>18bg</u>	98 %

Die Konfiguration der Hydrazon-Komponente in Verbindung 9 und der Einfluß der Base auf die Produktbildung waren noch ungeklärt und bedurften deshalb einer genaueren Untersuchung. Es lag zwar die Vermutung nahe, daß es sich, wie bei Verbindung 8, bezüglich der Hydrazid-Gruppe um das anti-Isomere handelt, doch beseitigten erst die ¹³C-NMR-Spektren jegliche Zweifel. Die Darstellung von 9 erfolgte nach Literatur ³, Schema 30 demonstriert den Reaktionsverlauf und Tabelle 29 enthält die Ergebnisse dazu. Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten zeigt Tabelle 30 auf Seite 46.

Schema 30 : Darstellung der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäure-methylester 9

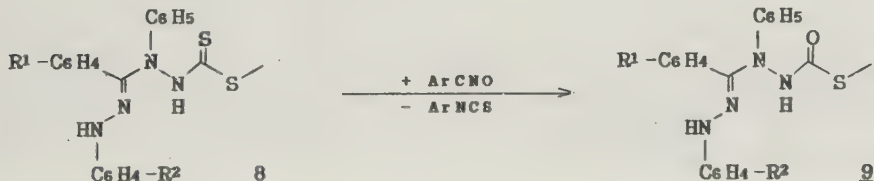
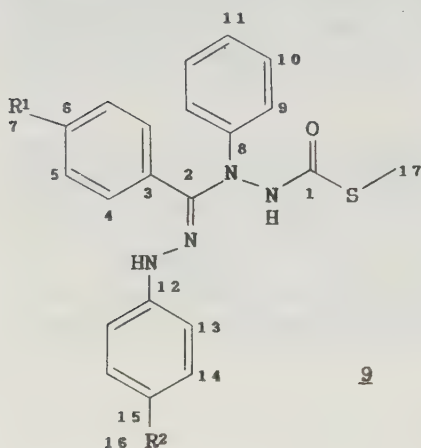


Tabelle 29 : Ergebnisse zu Schema 30

R ¹	R ²	Formel	Ausbeute	
p-CH ₃	H	<u>8aa</u>	<u>9aa</u>	77 %
H	H	<u>8ba</u>	<u>9ba</u>	86 %
H	p-CH ₃	<u>8bb</u>	<u>9bb</u>	79 %

Tabelle 30 :

^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der
Thiolcarbazinsäure-methylester 9
in DMSO-d_6



R ¹ R ²	p-CH ₃ H <u>9aa</u>	H H <u>9ba</u>	H p-CH ₃ <u>9bb</u>
C-1	172.6 171.4	171.5*	171.5*
C-2	134.8	134.6	134.0
C-3	130.2	133.0	133.1
C-4	126.9 126.2	126.2*	126.1*
C-5	128.9	128.3	128.3
C-6	137.8	128.3	128.0
C-7	20.9 20.7	-	-
C-8	143.9	143.8	143.9
C-9	112.2	112.2	112.1
C-10	129.4	129.4	129.4
C-11	122.2 120.3	120.4*	120.3*
C-12	144.1	144.0	141.8
C-13	112.6	112.8	112.8
C-14	129.2	129.2	129.6
C-15	119.9	120.0	128.8
C-16	-	-	20.2
C-17	11.4 11.2	11.4*	11.4*

Die Aufspaltung einiger Resonanzsignale, und damit die Präsenz zweier Konformerer, ist nur noch in Verbindung 9aa deutlich zu erkennen. Bei 9ba und 9bb weisen aber breite Signale mit geringer Intensität, gekennzeichnet mit " * ", ebenfalls auf verschiedene Konformere hin 16-18, 33.

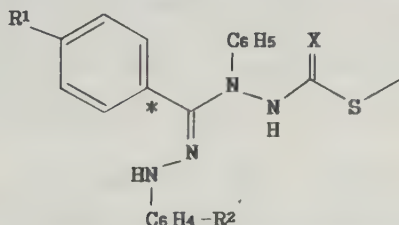
Wie ein Vergleich der chemischen Verschiebungen für C-3 der Verbindung 8 (Seite 24) und 9 zeigt, besitzt 9 ebenfalls die anti-Konfiguration bezüglich der Hydrazid-Gruppe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Resonanzsignale in Tabelle 31 auf Seite 47 einander gegenübergestellt.

Wie bei Verbindung 8, siehe Seite 31 bis 34, wurde auch bei 9 die thermische Cyclisierung in DMSO spektroskopisch verfolgt. Entsprechend Schema 17 auf Seite 31 könnte man hier die 2 und 4 entsprechenden Sauerstoffverbindungen 17 und 32 erwarten. Siehe hierzu Schema 31 auf Seite 47. Die Bildung der Oxadiazol-Abkömmlinge 32

ist aber wenig wahrscheinlich, da in diesem Fall ein nucleophiler Angriff des Sauerstoffs der Carbonyl-Funktion in 9 nötig wäre.

Nach vier Stunden Erhitzen bei 85 °C waren im ^{13}C -NMR-Spektrum keinerlei Veränderungen zu erkennen. Es lag reines Edukt 9 vor! Es konnte keine Andeutung eines Cyclisierungsproduktes festgestellt werden. Da die Spektren der Verbindungen 17 bekannt sind, siehe Kapitel 3.5.1., wären sogar im "Rauschen" geringste Spuren davon zu erkennen gewesen.

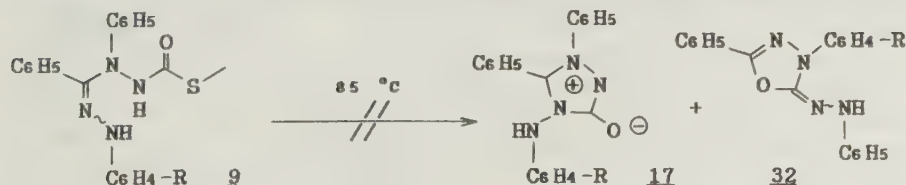
Tabelle 31 : Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der α -Kohlenstoffe * von 8 und 9



X = S : 8
X = O : 9

R ¹	p-CH ₃	p-CH ₃	H	H	H	H
R ²	H	H	H	H	p-CH ₃	p-CH ₃
X	S	O	S	O	S	O
Formel	<u>8aa</u>	<u>9aa</u>	<u>8ba</u>	<u>9ba</u>	<u>8bb</u>	<u>9bb</u>
α -C	130.1 130.0	130.2	132.9 132.8	133.0	133.0 132.8	133.1

Schema 31 : " Thermische Cyclisierung " von 9 im DMSO-d₆



R = H : ba R = p-CH₃ : bb

Die präparativen Versuche lieferten ähnlich unbefriedigende Ergebnisse. Siehe hierzu Schema 32 und Tabelle 32.

Schema 32 : Thermolyse der Thiocarbazinsäure-S-methylester 9b

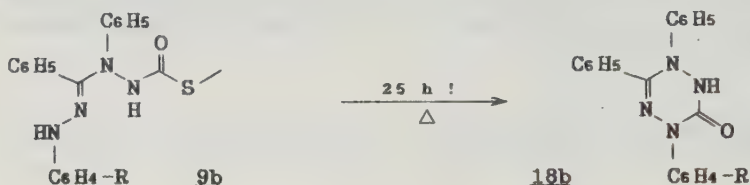


Tabelle 32 :

Ergebnisse zu
Schema 32

R	Lös.m.	Edukt	Ausbeute
H	C ₆ H ₅ 2	<u>9ba</u> 84 %	<u>18ba</u> -
H	C ₂ H ₅ OH	<u>9ba</u> +	<u>18ba</u> 57 %
p-CH ₃	C ₂ H ₅ OH	<u>9bb</u> 56 %	<u>18bb</u> -

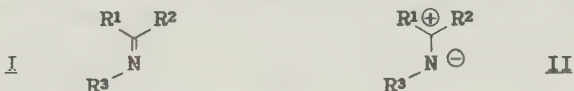
Offensichtlich gibt es unter obigen Bedingungen auch keinen Weg von 9b zu den Mesoionen 17b. In polaren, protischen Lösungsmitteln (Ethanol) kann es anscheinend, infolge der langen Siedezeiten, zu einer Konfigurationsänderung kommen, die dann unter Methylmercaptan-Eliminierung zum Dihydropyrimidinon 18b führt.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die Konfiguration der Hydrazon-Komponente von 9 mit Hilfe von Triethylamin zu ändern, so wie dies bei den analogen Schwefel-Verbindungen 8 bereits durchgeführt wurde. Siehe hierzu Seite 33 bis 39. Durch den Basenzusatz war aber keine Veränderung der in Tabelle 30, Seite 46, aufgeführten chemischen Verschiebungen zu beobachten. Offensichtlich bedarf es nach der Deprotonierung der Hydrazon-Komponente von 9 und der Konfigurationsänderung der Stabilisierung des entstandenen Anions durch eine intramolekulare Wasserstoff-Brücke, die aber auf Grund der geringeren Acidität des Hydrazid-Protons in 9, verglichen mit dem Thiohydrazid-Proton in 8, nicht gewährleistet ist. Siehe hierzu die analoge Struktur des deprotonierten Dithiocarbazinsäure-esters 28 von Seite 39.

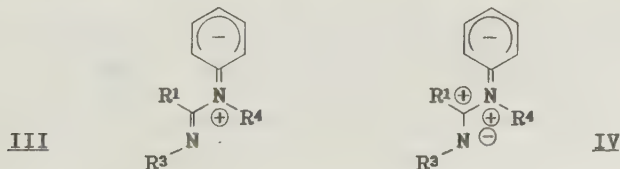
Zurück zur Chemie der HYDRAZONOYL-DITHIOCARBAZINSÄUREESTER. Die Berücksichtigung aller spektroskopischen und präparativen Ergebnisse läßt den in Schema 34 auf Seite 52 dargestellten Reaktionsverlauf akzeptabel erscheinen. Die 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazoliumiodide 1 reagieren mit Arylhydrazinen und überschüssiger Base unter Deprotonierung zu den Hydrazono-yl-dithiocarbazinsäuremethylestern 8. Ob der Weg dorthin tatsächlich über das cyclische 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazolin 10 führt, wie in Schema 2 auf Seite 4 angenommen wurde, konnte weder bestätigt noch widerlegt werden.

Diese Dithiocarbazinsäureester 8 liegen in zwei Konformationen mit verschiedenen chemischen Verschiebungen vor, wobei in beiden Konformeren die Hydrazon-Komponente, bezüglich der Hydrazid-Gruppe, die anti-Konfiguration besitzt. Die Thioamid-Resonanz, sowie die ausgeprägte "Anilin-Mesomerie" der beiden N-Aryl-Liganden, fordern die Planarität von Verbindung 8. Literatur ³³, ergänzt durch Überlegungen anhand von Molekülmodellen (Dreiding Stereomodelle), erlauben für 8 nur zwei planare Konformationen! Diese sind am Beispiel von 8ba in Schema 33, Seite 50, dargestellt.

Die "Anilin-Mesomerie" des Aryl-Liganden der Hydrazid-Gruppe in 8 bewirkt nun eine starke Hochfeld-Verschiebung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs der C=N-Doppelbindung von circa 15 ppm. Entsprechende Resonanzen von Iminen, Hydrazonen und Oximen erscheinen im Bereich von etwa 150 bis 165 ppm ¹⁶⁻¹⁸, was auf eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur II zurückzuführen ist.



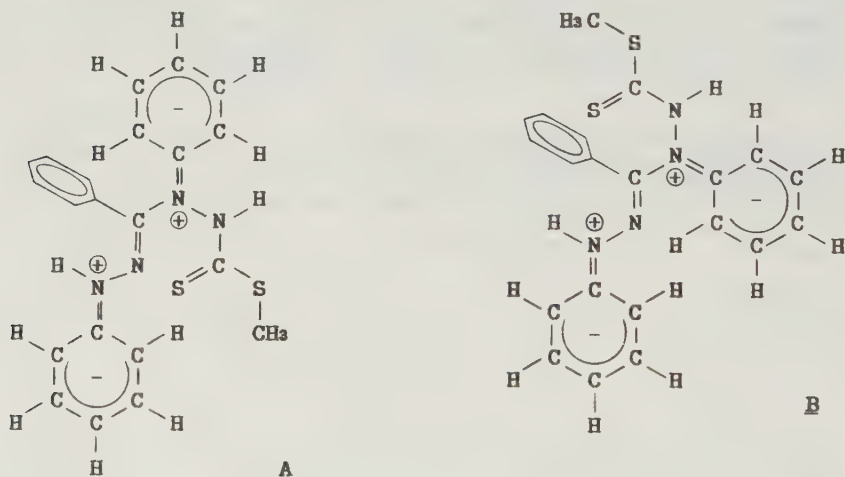
Die Mitwirkung der Resonanz-Struktur II erhöht dann sicher auch die Nucleophilie dieses Stickstoffatoms. Befindet sich nun in α -Stellung zum Kohlenstoff der C=N-Doppelbindung ein Stickstoff mit einem Aryl-Liganden, welcher eine ausgeprägte "Anilin-Mesomerie" zeigt, so ist das Gewicht der zu II analogen Resonanz-Struktur IV sicher extrem gering, da hier zwei Zentren mit positiven Ladungen benachbart wären.



In diesem Fall hat nun wohl die mesomere Grenzstruktur III eine größere Bedeutung als IV, was sich schließlich in der Hochfeld-Verschiebung von mindestens 15 ppm zeigt. D.h. die partielle positive Ladung am Kohlenstoff ist vermindert und damit folglich auch die negative Partialladung am Stickstoff, verbunden mit dessen Nucleophilie.

Schema 33 : Planare Konformationen der Hydrazonoyl-dithiocarbazin-säuremethylester 8 am Beispiel von 8ba

Die Planarität der Konformeren A und B ist nur dann gewährleistet, wenn der C-Aryl-Ligand senkrecht zur Papierebene und damit auch senkrecht zur Ebene des restlichen Molekülteils steht.



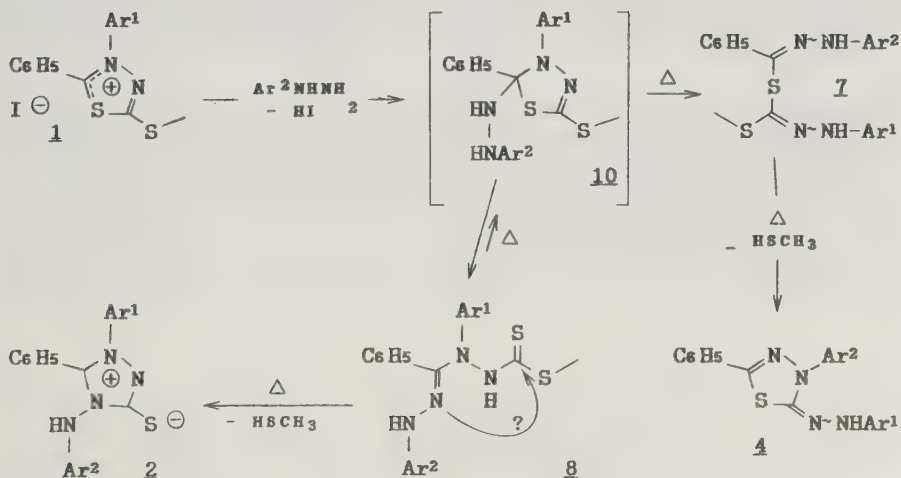
Die Tatsache, daß bei der Thermolyse von 8 in Ethanol, schon geringe Variationen der Reaktionsbedingungen drastische Änderungen des Produktverhältnisses zur Folge haben, siehe Seite 27 bis 29, legt die Vermutung nahe, daß die Reaktionspfade zu den Isomeren 2 und 4 energetisch sehr dicht nebeneinander liegen. Die Bildung des Produktes 2 aus 8 wurde bis jetzt immer über einen nucleophilen Angriff des Stickstoffs der C=N-Doppelbindung am Kohlenstoff der Thiocarbonyl-Funktion formuliert¹⁻⁶. Siehe Schema 2 von Seite 51.

Gegen diesen Mechanismus sprechen allerdings drei Tatsachen:

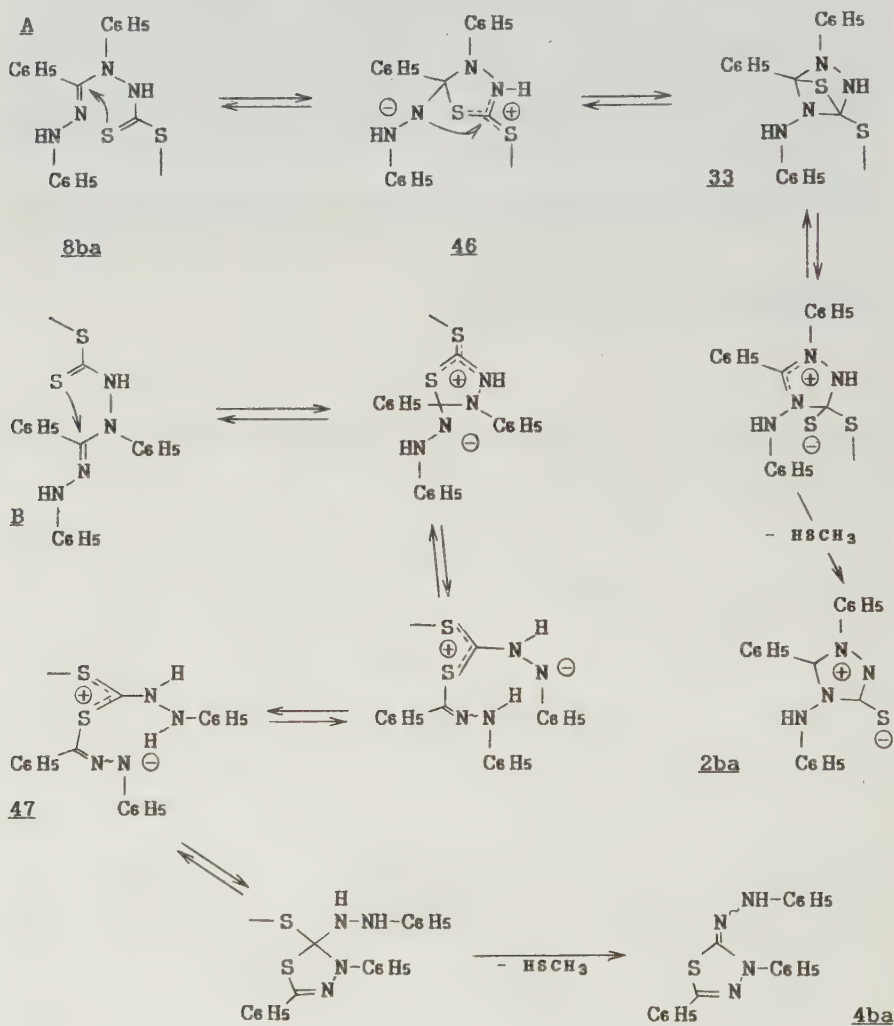
1. Die ^{13}C -NMR-Daten von **8** weisen auf eine geringe Nucleophilie des Stickstoffs der C=N-Doppelbindung hin. Siehe Seite 49.
2. In Konformation **A** von Schema 33 auf Seite 50 schirmt der voluminöse Schwefel der Thion-Funktion den Kohlenstoff eben dieser Thiocarbonylgruppierung sehr wirkungsvoll gegen einen nucleophilen Angriff des "Hydrazon-Stickstoffs" ab. In Konformation **B** kann, aus sterischen Gründen, kein Angriff des Stickstoffs am Kohlenstoff erfolgen.
3. Die **8** entsprechende Sauerstoff-Verbindung **9** cyclisiert unter identischen Bedingungen nicht.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird an dieser Stelle ein Teil von Schema 2, Seite 4, wiederholt.

Nochmals Schema 2 : Mutmaßlicher Reaktionsablauf nach W. ZAHN ⁴, R. PILZ ⁵ und U. BITTERER ⁶



Schema 34 : Mutmaßlicher Reaktionsmechanismus der thermischen Cyclisierung von 8, am Beispiel von **8ba**



Damit Verbindung 4 aus 8 gebildet werden kann, muß der Schwefel der Thiocarbonyl-Funktion nucleophil die Bindung zum Kohlenstoff der Hydrazidin-Gruppe herstellen. Dieser Reaktionsschritt darf als gesichert angesehen werden und führt zur postulierten Zwischenstufe 46, von welcher sich der Reaktionspfad nun verzweigen kann. Der nucleophile Angriff des negativ geladenen Stickstoffs am positivierten Kohlenstoff mag zum Bicyclus 33 führen, welcher unter Lösung der S-C-Bindung und Eliminierung von Methylmercaptan das Mesoion 2 ergibt. Wird auf der Stufe 46 die N-C-Bindung des Heterocyclus gelöst noch bevor sich der Bicyclus 33 gebildet hat, so führt von dem Tautomeren 47 aus, über einen nucleophilen Angriff des partiell negativen Stickstoffs am partiell positiven Kohlenstoff und unter Eliminierung von Methanthiol, der Weg zum Thiadiazolon-hydrazon 4. Dies ist eine Alternative zum Mechanismus von Schema 2, Seite 4 und 51, die auch ohne die Formulierung der dort postulierten Zwischenstufen des Thiadiazolins 10 und des Bis-hydrazonoyl-sulfids 7 vernünftig erscheint.

Entscheidend ist nun die Tatsache, daß die Cyclisierung zu den Verbindungen 2 und 4 durch " identische " erste Reaktionsschritte eingeleitet werden kann, wobei die Verzweigung der Reaktionspfade erst auf der gemeinsamen Zwischenstufe 46 eintritt. Es ist leicht einzusehen, daß schon geringe Änderungen der Reaktionsparameter (Konzentration, Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung, etc.) das " Schicksal " der Zwischenstufe 46 stark beeinflussen können und somit zu " nicht reproduzierbaren " Ergebnissen führen, wie sie bereits auf Seite 27 dargestellt wurden.

Da 8, in zwei Konformationen auftretend, zu zwei verschiedenen Produkten abreagiert, liegt der Verdacht nahe, daß eine Konformation nur ein einziges Produkt liefert, die Isomerenverteilung also schon im Konformerenverhältnis vorprogrammiert ist. Auch hier ist leicht zu erkennen, daß Änderungen der Reaktionsparameter Einfluß auf das Konformerenverhältnis haben sollten und damit auch auf die Isomerenverteilung. Da bereits in der Konformation A von 8, siehe Schema 33, Seite 50, die Atome nahezu Bindungsabstand besitzen, wie Überlegungen anhand von Molekülmodellen zeigen, könnte die Bildung des Bicyclus 33 möglicherweise synchron erfolgen ^{55, 56}

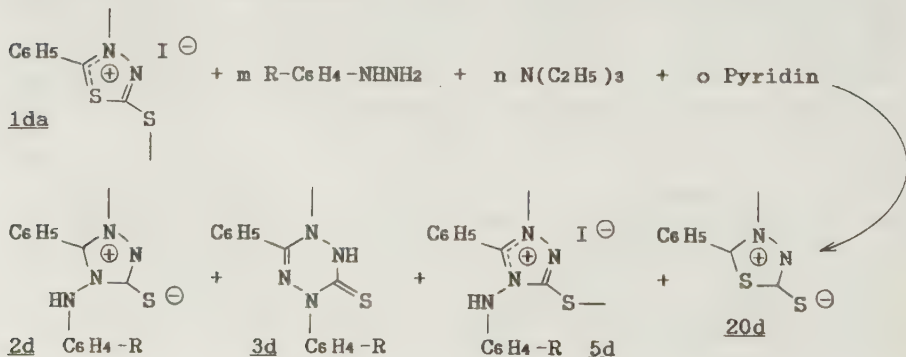
Ein weiterer Anhaltspunkt für die Vermutung, daß der erste Schritt zur Bildung des Mesoions 2 der nukleophile Angriff des Schwefels der Thiocarbonyl-Funktion ist, und nicht des Stickstoffs der Hydrazon-Gruppe, liegt in der Tatsache, daß die zu 8 analoge Sauerstoff-Verbindung 9, siehe Seite 48, nicht zum Mesoion 17 cyclisiert. Der schwächer nucleophile Sauerstoff der Carbonyl-Funktion 9 kann die Bindung zum nur wenig elektrophilen Kohlenstoff der Hydrazon-Gruppe nicht herstellen.

3.1.2. 4-Methyl-5-phenyl-iodid 1da

Auch zu den Reaktionen der 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazoliumiodide 1da mit Hydrazinen lag zu Beginn dieser Arbeit bereits einiges Versuchsmaterial vor ^{2,3}. Wie auf Seite 2 schon erwähnt wurde, konnte aber immer nur ein Produkt isoliert werden. Aus der Umsetzung mit Phenyl- und p-Tolylhydrazin gingen 4-Amino-3-methylthio-1.2.4-triazolium-iodide 5d hervor ³, die Reaktion mit Methylhydrazin ergab das 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-thion 3d ² und die Umsetzung mit N,N-Dimethyl- bzw. N-Methyl-N-phenylhydrazin führte zu 4-Amino-1.2.4-triazolium-thiolaten 2d ².

In Analogie zu den Umsetzungen der 4.5-Diaryl-iodide, siehe Schema 11 auf Seite 18, wurde auch bei den Reaktionen des 4-Methyl-5-phenyl-iodids 1da der Versuch unternommen, eine Zwischenstufe 8 zu isolieren. Alle präparativen Versuche schlugen jedoch fehl, mit Ausnahme derjenigen, in denen p-Nitrophenylhydrazin als Nucleophil verwendet wurde. In allen anderen Fällen konnten nur die bereits cyclisierten Produkte gefaßt werden, oder, nach kürzeren Reaktionszeiten, noch beträchtliche Mengen an Edukt. In einigen Fällen war außerdem eine Dealkylierung von 1da zu beobachten⁶⁵. Schema 35 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 33 enthält die Ergebnisse derjenigen Umsetzungen bei Raumtemperatur, bei denen kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Die Tabellen 34 und 35 zeigen die Ergebnisse in siedendem Ethanol bzw. Cyclohexan.

Schema 35 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen



m, n und o sind die Äquivalente an Nucleophil bzw. Base, bezogen auf das Edukt 1da.

Tabelle 33 : Ergebnisse zu Schema 35, Reaktion in Ethanol bei Raumtemperatur

R	m	n	o	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute
H	2.2	-	-	<u>2da</u> 3 %	<u>3da</u> -	<u>5da</u> 55 %	<u>20d</u> 14 %
H	1.1	1.1	-	<u>2da</u> 72 %	<u>3da</u> -	<u>5da</u> -	<u>20d</u> -
H	1.1	-	1.1	<u>2da</u> -	<u>3da</u> -	<u>5da</u> 81 %	<u>20d</u> -
p-CH ₃	2.2	-	-	<u>2db</u> -	<u>3db</u> -	<u>5db</u> 53 %	<u>20d</u> 10 %
p-CH ₃	1.1	1.1	-	<u>2db</u> 54 %	<u>3db</u> 4 %	<u>5db</u> -	<u>20d</u> -
p-CH ₃	1.1	3.3	-	<u>2db</u> 34 %	<u>3db</u> 3 %	<u>5db</u> -	<u>20d</u> -
p-Cl	2.2	-	-	<u>2dc</u> 18 %	<u>3dc</u> -	<u>5dc</u> 63 %	<u>20d</u> -

Tabelle 34 : Ergebnisse zu Schema 35, Reaktion in siedendem EtOH

R	m	n	o	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute
H	2.2	-	-	<u>2da</u> 3 %	<u>5da</u> 87 %	<u>20d</u> -
H	1.1	1.1	-	<u>2da</u> 86 %	<u>5da</u> -	<u>20d</u> 1 %
H	1.1	-	1.1	<u>2da</u> -	<u>5da</u> 65 %	<u>20d</u> -
p-CH ₃	2.2	-	-	<u>2db</u> 14 %	<u>5db</u> 48 %	<u>20d</u> 14 %
p-NO ₂	1.1	1.1	-	<u>2dg</u> 55 %	<u>5dg</u> -	<u>20d</u> -
p-NO ₂	1.1	2.2	-	<u>2dg</u> 41 %	<u>5dg</u> -	<u>20d</u> -
p-NO ₂	1.1	3.3	-	<u>2dg</u> 35 %	<u>5dg</u> -	<u>20d</u> -

Tabelle 35 : Ergebnisse zu Schema 35, Reaktion in siedendem Cyclohexan

R	m	n	Ausbeute	Ausbeute	Ausbeute
H	2.2	-	<u>2da</u> 8 %	<u>5da</u> 50 %	<u>20d</u> 26 %
H	1.1	1.1	<u>2da</u> -	<u>5da</u> 52 %	<u>20d</u> 3 %
p-CH ₃	2.2	-	<u>2db</u> -	<u>5db</u> 53 %	<u>20d</u> 7 %

Wie die Umsetzungen mit p-Tolylhydrazin zeigen, siehe Tabelle 33, wird durch überschüssige Base, entgegen den Erwartungen, keine vermehrte Bildung des Isomeren 3db induziert. Da die Umsetzungen der 4.5-Diaryl-2-methylthio-thiadiazolium-iodide 1a-c mit Arylhydrazinen auch im Temperaturbereich zwischen 78 und 80 °C durchgeführt wurden, studierte man diese Reaktion von 1da ebenfalls in siedendem Ethanol und Cyclohexan, siehe die Tabellen 34 und 35.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den 4.5-Diaryl-iodiden 1a-c, siehe z.B. Schema 12 auf Seite 27, wird hier kein Thiadiazolon-hydrazon 4 gebildet. Um die Bildung dieses Produktes dennoch zu erzwingen, wurden die Umsetzungen in siedendem Cyclohexan durchgeführt (Tabelle 35), da in diesem Lösungsmittel die 4.5-Diaryl-iodide ausschließlich das Thiadiazolon-hydrazon 4 ergaben (Schema 13, Seite 28). Die Analogie zu den 4.5-Diaryl-iodiden ließ sich aber auch in diesem Punkt nicht herstellen. Unabhängig von der zugesetzten Base ist in Cyclohexan Verbindung 5d das Hauptprodukt. Wie erwartet, ist die Basenstärke für das Ausmaß der Deprotonierung verantwortlich und damit für das Produktverhältnis der Verbindungen 2 und 5. Dieser Sachverhalt wird auf Seite 59 näher erläutert.

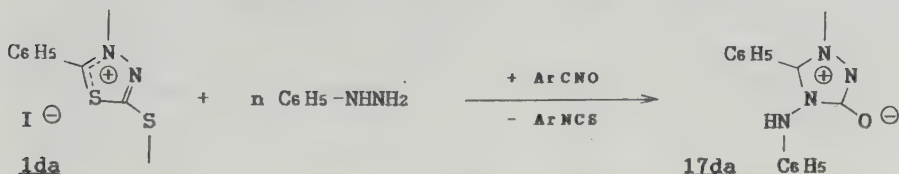
Da bei den 4.5-Diaryl-iodiden die aus den Zwischenstufen 8 durch Umsetzung mit Mesitonitriloxid gewonnenen Thiolester 9 extrem langsam cyclisieren, siehe hierzu Schema 32 auf Seite 48, wurde auch beim 4-Methyl-5-phenyl-iodid 1da der Versuch unternommen, durch Zusatz von Mesitonitriloxid eine 9 entsprechende Zwischenstufe zu isolieren. Diese Bemühungen brachten aber nicht den gewünschten Erfolg. Schema 36 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 36 enthält die Ergebnisse dazu. Die Umsetzung bei Raumtemperatur lieferte nur Edukt, die Reaktionen in der Siedehitze führten ausschließlich zum Mesoion 17da, welches aus der analogen Schwefelverbindung 2da hervorgegangen sein könnte. Bemerkenswert ist allerdings die Tatsache, daß unter identischen Reaktionsbedingungen, ohne Zusatz von Mesitonitriloxid, nicht das Mesoion 2da gebildet wird, sondern Produkt 5da. Siehe hierzu Schema 35, Seite 54, und Tabelle 34, Seite 55.

Tabelle 36 :

Ergebnisse zu
Schema 36

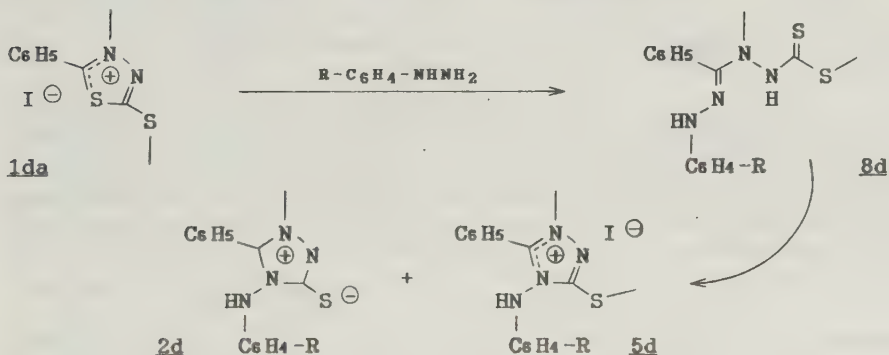
n	T	Edukt	Ausbeute
2.2	R.T.	<u>1da</u> 24 %	<u>17da</u> -
2.2	Δ	<u>1da</u> -	<u>17da</u> 76 %
3.3	Δ	<u>1da</u> -	<u>17da</u> 76 %

Schema 36 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-iodids **1da** mit Phenylhydrazin in Ethanol, unter Zusatz von Mesitonitril-oxid (ArCNO)



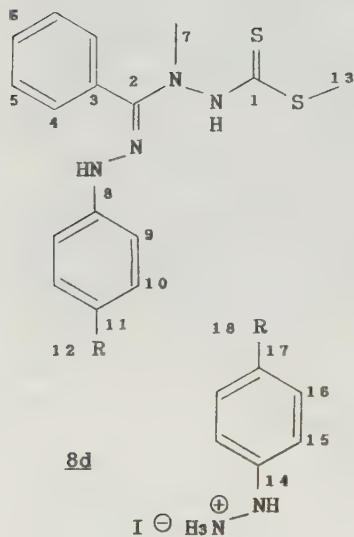
Da mit präparativen Methoden keine Zwischenstufen isoliert werden konnten, mit deren Hilfe sich der Reaktionsverlauf rekonstruieren ließe, wurden die Umsetzungen im NMR-Röhrchen durchgeführt und ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt. Schema 37 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 37 auf Seite 58 enthält die chemischen Verschiebungen der Zwischenstufen **8d**.

Schema 37 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-iodids **1da** mit Arylhydrazinen in DMSO- d_6 bei Raumtemperatur



In allen Fällen wurde sehr viel mehr von Verbindung **2d** als von **5d** gebildet. Die Signalintensitäten von Verbindung **5d** waren so gering, daß die zugehörigen Integrale vom Rechner nicht mehr ermittelt wurden. Durch Vergleich mit den Spektren der reinen Verbindungen **5d** konnten sie aber dennoch identifiziert werden. Hier macht sich ein starker Lösungsmiteleinfluß bemerkbar, da in Ethanol, mit Arylhydrazin als Base, Verbindung **5d** Hauptprodukt ist.

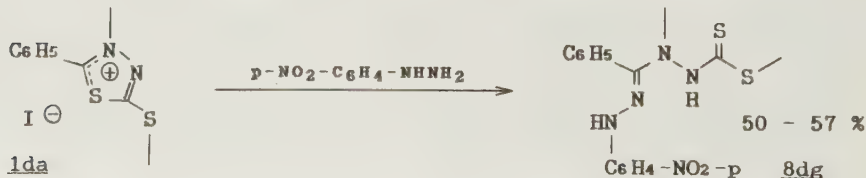
Tabelle 37 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Dithiocarbazinsäure-methylester **8d** und der Arylhydrazin-hydroiodide in DMSO- d_6



R	H 8da	CH ₃ 8db	Cl 8dc	NO ₂ 8dg
C-1	201.6	201.5	201.6	202.0
C-2	147.1	146.6	147.8	151.6*
C-3	129.2	129.2	129.2	128.8
C-4	128.2*	128.2*	128.3*	128.3*
C-5	128.7*	128.7*	128.7*	128.7*
C-6	129.5	129.2	129.6	130.1
C-7	38.9	38.9	38.9	38.8
C-8	146.4	144.2	145.4	151.8*
C-9	112.3	112.4	113.7	111.0
C-10	128.4*	128.9	128.3*	125.6
C-11	117.9	126.3	121.0	137.1
C-12	-	20.1	-	-
C-13	16.8	16.8	16.8	16.8
C-14	146.9	142.8	144.4	-
C-15	113.6	114.7	115.8	-
C-16	128.7	129.2	128.7*	-
C-17	120.3	130.6	125.0	-
C-18	-	20.1	-	-

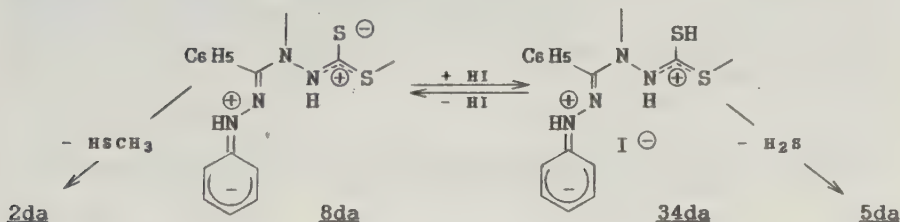
Wie auf Seite 54 bereits erwähnt wurde, konnte nur im Fall des p-Nitrophenylhydrazins eine Zwischenstufe **8dg** isoliert werden. Schema 38 zeigt diesen Reaktionsverlauf und die Ergebnisse dazu. Die ^{13}C -Verschiebungen von **8dg** sind ebenfalls in Tabelle 37 enthalten.

Schema 38 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-iodids **1da** mit p-Nitrophenylhydrazin in Ethanol bei Raumtemperatur



Da die in Schema 37, Seite 57, skizzierte Reaktion relativ schnell abläuft, die Zwischenstufen 8d sind nicht isolierbar, mußte die Zahl der Pulse für die jeweils ersten Spektren sehr niedrig gehalten werden, um ausschließlich Signale der Zwischenstufen 8d zu registrieren. Nach beendeter Reaktion wurde die Zahl der Pulse sehr hoch gehalten, um auch Produkte in sehr niedrigen Konzentrationen noch erkennen zu können. Es kann also auf diese Weise nicht geklärt werden, ob das Methylthio-aryl-amino-thiadiazoliumiodid 5d direkt aus 8d gebildet wird, oder ob eine weitere Zwischenstufe, ebenfalls in extrem niedriger Konzentration vorliegend, durchlaufen wird, deren Ringschluß-Reaktion dann zum Produkt 5d führt. Denkbar wäre somit auch der in Schema 39 skizzierte Reaktionsweg.

Schema 39 : Mutmaßlicher Reaktionsverlauf zur Bildung der Methylthio-thiadiazoliumiodide 5d, am Beispiel von 5da



Die Ladungsverteilung der Zwischenstufe 8da, wie in Schema 39 dargestellt, ergibt sich aus den ^{13}C -NMR-Daten und zeigt, daß eine Protonierung der Stickstoffatome durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Arylhydrazin-hydroiodid ungünstig wäre. Sicher wird eine Protonierung des Schwefels bevorzugt stattfinden^{14,15}, welche dann die Schwefelwasserstoff-Eliminierung zur Folge haben könnte. Wenn das dynamische Gleichgewicht von Schema 39 tatsächlich existiert und dabei ganz auf der Seite von 8da liegt, würden sich die gemittelten Resonanzsignale aus 8da und 34da nur geringfügig von denen der reinen Verbindung 8da unterscheiden, d.h. aus den ^{13}C -NMR-Spektren ist dann nicht erkennbar, ob nur 8da vorliegt oder ein Gleichgewichtsgemisch 8da / 34da. Da die ^{13}C -NMR-Daten der reinen Zwischenstufen 8d, mit Ausnahme von 8dg nicht existieren, können zu Vergleichszwecken nur diejenigen der analogen Verbindungen 8a-c sowie 8dg herangezogen werden. Wie auf Seite 36, Tabelle 24, schon gezeigt wurde, reagiert die Thiocarbonyl-Resonanz von 8a-c sehr empfindlich auf eine Deprotonierung in α -Stellung. Analog dazu sollte die Protonierung des Thionschwefels von 8d sich ebenfalls stark auf die "Thiocarbonylresonanz" auswirken. Ein Vergleich dieser Signale von 8d mit 8a-c (Tabelle 14, Seite 24) zeigt nun, daß die chemischen Verschiebungen der Thiocarbonyl-Koh-

lenstoffe nahezu identisch sind, das Gleichgewicht aus Schema 39, bei den Versuchen in DMSO-d₆ mit Arylhydrazin als Base (Schema 37, Seite 57), also ganz auf der Seite von 8d liegt. Dies steht auch in Einklang mit der Tatsache, daß bei eben diesen Experimenten nur minimale Mengen des Produktes 5d gebildet werden.

Wie aus Schema 39, Seite 59, weiter hervorgeht, ist also bei der Umsetzung der 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazolium-iodiden 1da mit Arylhydrazinen ebenfalls mit einer starken Basen-abhängigkeit der Produktverteilung zu rechnen. Menge und Stärke der zugesetzten Base beeinflussen die Gleichgewichtslage und damit auch das Verhältnis der Produkte 2d und 5d. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen der Tabellen 33 und 34, Seite 55, wieder.

In Analogie zu den Dithiocarbazinsäureestern 8a-c aus Kapitel 3.1.1., wurden auch die Cyclisierungsreaktionen des p-Nitrophenyl-Abkömmlings 8dg in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht. Schema 40 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 38 enthält die Ergebnisse dazu.

Schema 40 : Cyclisierung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 8dg in der Siedehitze diverser Lösungsmittel



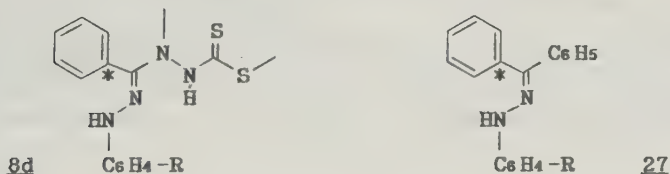
Tabelle 38 :

Ergebnisse zu
Schema 40

Lös.m.	T	Edukt	<u>2dg</u>
C ₆ H ₁₂	Δ	98 %	-
Pyridin	Δ	-	75 %
C ₂ H ₅ OH	Δ	-	71 %
CH ₃ CN	Δ	-	62 %
-	172-192 °C	-	63 %
DMSO-d ₆	85 °C	-	+

Die Reaktion in DMSO- d_6 wurde wieder ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vier Stunden Erhitzen war die Cyclisierung bereits beendet, wobei nur Signale des Mesoions 2dg zu erkennen waren.

Die Konfiguration der Hydrazon-Komponente von 8d kann nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden, da es für Vergleichszwecke keine symmetrischen Hydrazone gibt, die den Benzophenon-hydrazonen 27 von Kapitel 3.1.1., Seite 22 und 23, entsprechen. Der Einfluß der N-Methylgruppe in 8d auf den Kohlenstoff der Hydrazonkomponente ist zu sehr verschieden von der Wirkung, die der Phenylrest in 27 auf diesen Kern ausübt. Dieser Unterschied ist sicher noch in der α -Position "*" des Hydrazon-Kohlenstoffs zu spüren und macht damit einen Vergleich dieser α -Kohlenstoffe von 8d und 27 unmöglich.

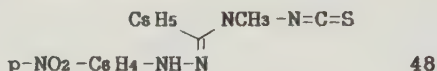


Es ist aber anzunehmen, daß die Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäure-ester 8a-c und die analogen Verbindungen 8d identische Konfigurationen besitzen.

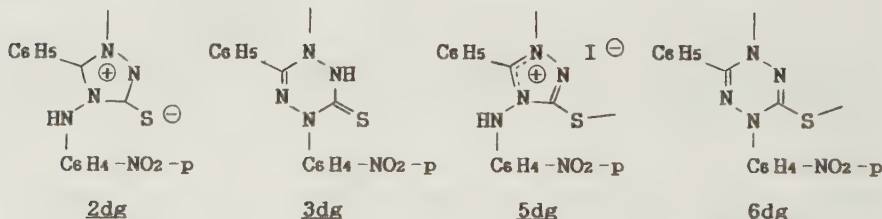
Da die Konfiguration der Hydrazon-Komponente von 8d also nicht exakt bestimmt werden konnte, wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe von Triethylamin wenigstens eine Konfigurationsänderung hervorzurufen, die dann anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums festgestellt werden könnte. 8dg wurde also bei Raumtemperatur in DMSO- d_6 gelöst, mit zwei Äquivalenten Triethylamin versetzt und sofort zur Spektrenaufzeichnung gegeben. Es fand keine Konfigurationsänderung statt, die chemischen Verschiebungen von 8dg blieben unverändert, aber bereits bei Raumtemperatur wurde Methylmercaptan eliminiert und nach beendeter Spektrenaufzeichnung zeigten Edukt- und Produkt-Signale vergleichbare Integrale. Da die Integrale im Laufe der Aufzeichnung aufsummiert werden bedeutet dies, daß nach beendeter Spektrenregistrierung bereits mehr Produkt als Edukt vorhanden war.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Mischung anschließend viereinhalb Stunden bei 85 °C gehalten und erneut vermessen. Die Cyclisierung war damit beendet und ergab zwei Produkte, das Mesoion 2dg und dazu als Hauptprodukt ein Isomeres X, mit zunächst noch unbekannter Struktur. Die Signalintensitäten des Mesoions 2dg waren so gering, daß die zugehörigen chemischen Verschiebungen vom Rechner nicht ermittelt wurden. Die Identifizierung von 2dg erfolgte aber durch Vergleich mit dem ¹³C-NMR-Spektrum der reinen Verbindung 2dg, Kapitel 3.5.. Im Gegensatz zu den Thermolysen von Schema 40, Seite 60, ergibt die Cyclisierung von 8dg unter Basenzusatz also nur verschwindende Mengen des Mesoions 2dg.

Unter der Annahme, daß es sich bei X um eine cyclische Verbindung handelt, das isomere offenkettige Isothiocyanat 48 wäre unter obigen Reaktionsbedingungen nicht stabil⁵⁷⁻⁶⁰, kommt auf Grund der

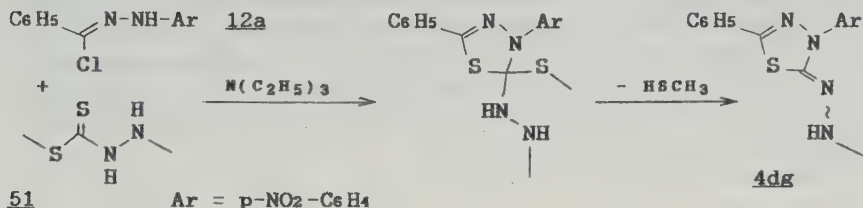


Resonanzsignale, als Struktur zunächst nur das Thiadiazolon-hydrazon 4dg in Betracht. Die isomeren " Thione " 2dg und 3dg scheiden aus, da X keine Thiocarbonyl-Resonanz zeigt; das Fehlen eines S-Methyl-Signals spricht gegen die " Methlythio " - Verbindungen 5dg und 6dg.

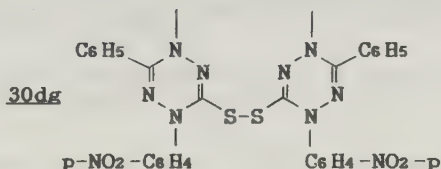


Da im Arbeitskreis die Verbindung 4dg bereits durch Umsetzung des Hydrazidhalogenids 12a mit dem Dithiocarbazinsäuremethylester 51 synthetisiert wurde³, siehe Schema 41 (Ar = p-NO₂-C₆H₄), wurde davon für Vergleichszwecke das ¹³C-NMR-Spektrum in DMSO-d₆ erstellt. Diese Gegenüberstellung ergab nun, daß das unbekannte Produkt X, hervorgegangen aus der Cyclisierung des Dithiocarbazinsäureesters 8dg, kein Thiadiazolon-hydrazon 4dg ist.

Schema 41 : Darstellung des 1.3.4-Thiadiazol-2-on-hydrazons 4dg ³

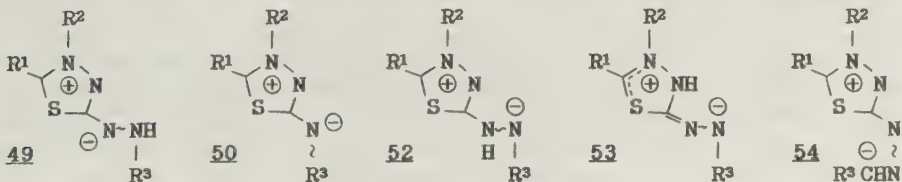


Als weitere strukturelle Alternative für X könnte das Disulfid 30dg in Betracht kommen, denn die analoge Verbindung 30aa ging aus einem (Aut)Oxidationsprozeß bei der Cyclisierung des Dithiocarbazinsäureesters 8aa unter Zusatz von Triethylamin hervor. Siehe hierzu Seite 41.



Gegen diese Struktur 30dg spricht allerdings die Resonanz der N-Methylgruppe von X. In allen vermessenen 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazinthionen erscheint die N-Methyl-Resonanz zwischen 41.5 und 41.8 ppm, siehe Kapitel 3.5.2., in X aber dagegen bei 37.5 ppm.

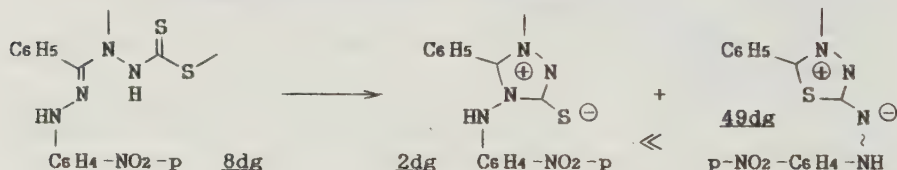
Diese N-Methyl-Resonanz von X, zusammen mit den chemischen Verschiebungen der p-Nitrophenyl-Gruppe, ergeben nun den Beweis für die Struktur von X. In allen untersuchten mesoionischen Triazoliumthiolaten 2d, sowie den analogen Triazoliumolaten 17d, erscheint nämlich diese N-Methyl-Resonanz zwischen 37.4 und 38.0 ppm (siehe Kapitel 3.5.1.) also in einem Bereich, der auch die entsprechende chemische Verschiebung von X enthält. Ferner zeigt die p-Nitrophenyl-Gruppe eine "Anilin-Mesomerie", zwar nicht so ausgeprägt wie in den Mesoionen 2 und 17, aber immerhin so deutlich, daß man davon ausgehen muß, daß der zugehörige Stickstoff nicht in einen Heterocyclus eingebaut ist. Somit bliebe als weitere Möglichkeit für X die Struktur eines mesoionischen 1.3.4-Thiadiazol-2-on-hydrazons



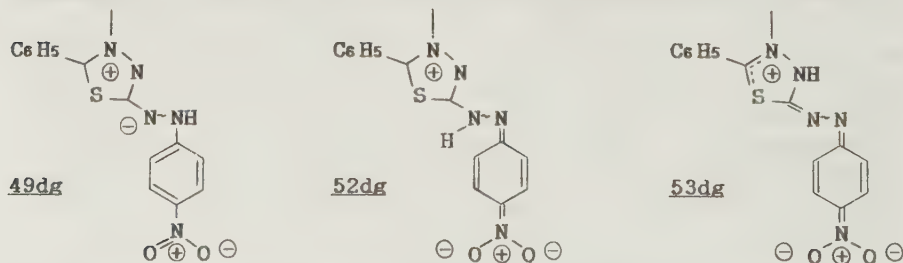
49. Die 49 entsprechenden Thiadiazolimine 50 sind, mit geeigneten Liganden R^3 , bekannt ^{23,41,43,44,61}. Entscheidend für die Stabilität von 50 ist dabei die Fähigkeit dieses Liganden, eine negative Ladung zu stabilisieren. Entsprechendes gilt sicher auch für 49 und die Tautomeren 52 und 53 und sollte hier durch die Anwesenheit einer p-Nitrophenyl-Gruppe gewährleistet sein. Ferner synthetisierte W.D.OLLIS ⁶⁶ mesoionische 1.3.4-Thiadiazolium-2-benzylidenhydrazinide 54, also Verbindungen, die formal mit dem postulierten Reaktionsprodukt 49 identisch sind.

Schema 42 zeigt nun die Ergebnisse der Cyclisierung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinesters 8dg in Anwesenheit von Triethylamin; 49dg steht stellvertretend für eines der möglichen Tautomeren 49dg, 52dg oder 53dg. Auf Grund der ^{13}C -NMR-Daten ist eine Unterscheidung zwischen den Tautomeren nicht möglich. Siehe auch Schema 43.

Schema 42 : Cyclisierung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 8dg unter Basenzusatz in DMSO- d_6



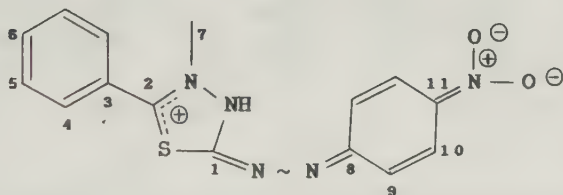
Schema 43 : Tautomere Strukturen des Hauptproduktes von Schema 42



Die am wenigsten begünstigte tautomere Struktur ist sicher Verbindung 49dg, da hier die p-Nitrophenyl-Gruppe die negative Ladung nicht übernehmen kann. Am günstigsten scheint Spezies 53dg zu sein, da diese über das längste konjugierte π -Elektronen-System verfügt. Aus den Strukturen 52dg und 53dg ist auch ersichtlich, weshalb die "Anilin-Mesomerie" nicht so ausgeprägt ist wie z.B. in den isomeren Thiadiazolium-thiolaten 2.

Tabelle 39 zeigt die chemischen Verschiebungen von 53dg, stellvertretend für die Tautomeren von Schema 43. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Daten des isomeren Triazoliumthiolats 2dg, siehe Kapitel 3.5.1., sowie des mesoionischen Thiadiazoliumthiolats 20d, siehe Seite 13. Dabei erleichterte eine Beobachtung, die bei allen in DMSO-*d*₆ registrierten ¹³C-NMR-Spektren gemacht wurde, die Zuordnung sehr erheblich. Die Kohlenstoffe der Hetrocyclen zeigen nämlich in diesem Solvens, verglichen mit den quartären Atomen der Aryl-Liganden, geringere Intensitäten und Integrale ihrer Resonanzsignale. Der Grund hierfür liegt in unterschiedlichen Relaxationszeiten ¹⁶⁻¹⁸.

Tabelle 39 : ¹³C-Verschiebungen des 1.3.4-Thiadiazol-2-on-hydrazons 53dg **6** [ppm] in DMSO-*d*₆



C-1	155.6
C-2	160.3
C-3	130.9

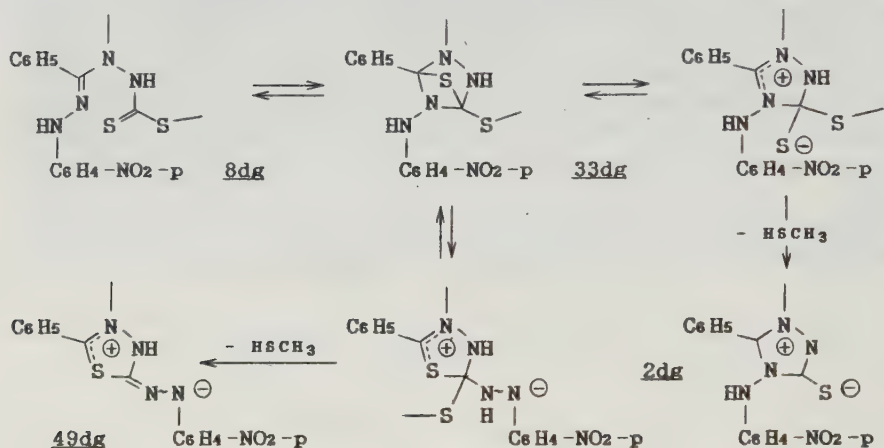
C-4	129.9*
C-5	128.5*
C-6	129.9

C-7	37.5
C-8	147.5
C-9	117.2

C-10	122.9
C-11	138.1

Unter der Annahme, daß die Cyclisierung der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8d nach dem gleichen Mechanismus verläuft wie die der analogen Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8a-c (siehe Schema 34 von Seite 54), ergibt sich der in Schema 44, Seite 66, dargestellte Reaktionsablauf. Das Reaktionsgeschehen verzweigt sich auf der Stufe des Bicyclus 33. Wird hier die S-C-Bindung gelöst, kann unter Eliminierung von Methylmercaptan das mesoionische Triazoliumthiolat 2dg gebildet werden, die Öffnung der N-C-Bindung führt, ebenfalls unter Abspaltung von Methanthiol, zum Thiadiazol-on-hydrazon 49dg. Dieser letztgenannte Weg sollte prinzipiell mit allen Liganden möglich sein, wird aber nur dann beschritten, wenn das entstehende Produkt über einen Substituenten verfügt, der die auftretende negative Ladung gut stabilisieren kann. Dies ist im Fall der p-Nitrophenyl-Gruppe gewährleistet.

Schema 44 : Mutmaßlicher Mechanismus der Cyclisierung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters **8dg**

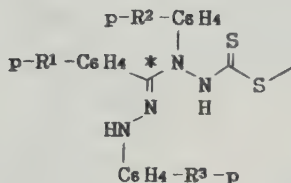


Welcher Weg nun beschriftet wird, derjenige zum Mesoion 2 oder zum isomeren Produkt **49** und seinen Tautomeren, hängt sicher nicht nur von den Substituenten ab, sondern gewiss auch entscheidend von den Reaktionsbedingungen.

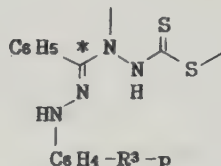
Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Zwischenstufen **8a-c**, siehe Tabelle 14 auf Seite 24, mit **8d**, siehe Tabelle 37 auf Seite 58, bestätigt die Aussagen von Seite 49, daß nämlich die "Anilin-Mesomerie" der Hydrazid-Gruppe eine Hochfeld-Verschiebung des Kohlenstoffs der Hydrazidin-Einheit bewirkt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Resonanzsignale in Tabelle 40 einander gegenübergestellt.

Diese verstärkte Elektrophilie der Hydrazidin-Kohlenstoffe in den Verbindungen **8d**, kenntlich an der Tieffeld-Verschiebung von circa. 12 ppm $^{16-18}$, ist nun mitverantwortlich für die erhöhte Reaktivität der Zwischenstufen **8d**, verglichen mit den analogen Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureestern **8a-c**. Denn der Schwefel der Thio-carbonyl-Funktion greift den in **8d** stärker elektrophilen Kohlenstoff der Hydrazidin-Gruppe schneller an, verglichen mit **8a-c**. Siehe hierzu Schema 34 von Seite 52.

Tabelle 40 : Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Hydrazidin-Kohlenstoffatome " * " von **8** in DMSO-d_6



8a-c



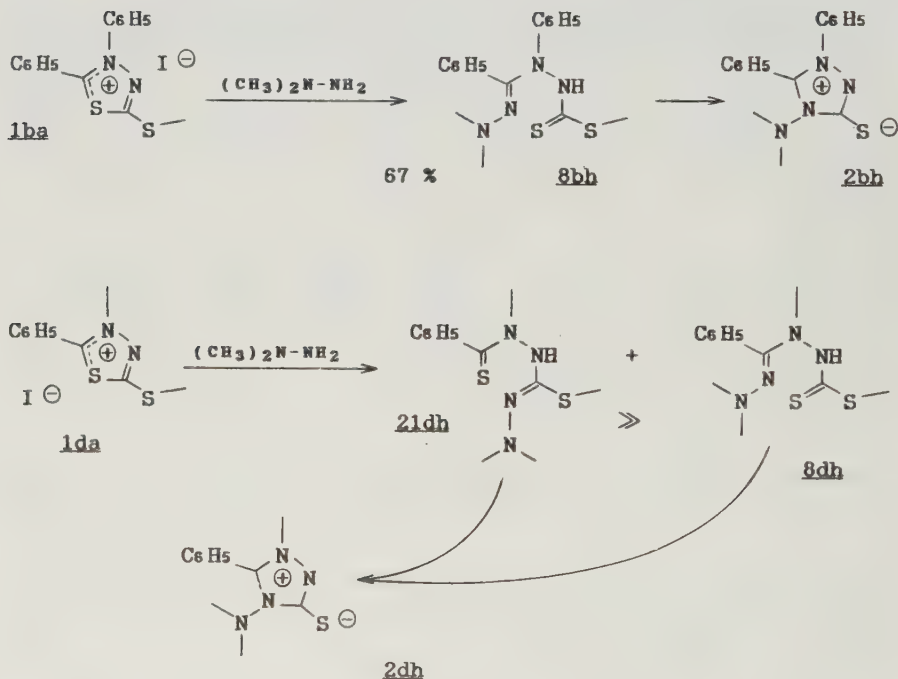
8d

R ¹	CH ₃	H	H	-	H	-	CH ₃	H	-
R ²	H	H	CH ₃ O	-	H	-	H	H	-
R ³	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl
	8aa	8ba	8ca	8da	8bb	8db	8ac	8bc	8dc
*	134.3	134.1	135.0	147.1	133.5	146.6	135.1	134.8	147.8
	133.7	133.5	oder		133.0		134.3	134.0	
			133.3						

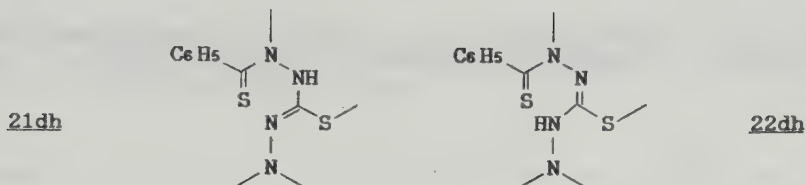
Ein weiterer Unterschied in den ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **8a-c** und **8d** äußert sich in der Tatsache, daß die Kohlenstoffe von **8d** jeweils nur ein Resonanzsignal liefern.

Um den Einfluß einer ALKYL-SUBSTITUIERTEN HYDRAZON-GRUPPE auf die chemische Verschiebung des Hydrazidin-Kohlenstoffs in **8** zu untersuchen, wurden Umsetzungen mit N,N-Dimethylhydrazin durchgeführt. Im Fall des 4.5-Diphenyl-iodids **1ba** kann die Zwischenstufe **8bh** isoliert werden ², die Reaktion mit dem 4-Methyl-5-phenyl-iodid **1d** wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt. Schema 45, Seite 68, zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 41 enthält die NMR-Daten der Zwischenstufen. **8bh** zeigte sich im Gegensatz zu den analogen Verbindungen **8ba-bg** als sehr labil. Bereits während der Spektrenaufzeichnung lief die Cyclisierung unter Methylmercaptan-Eliminierung zum Mesoion **2bh** ab.

Schema 45 : Umsetzung der 2-Methylthio-thiadiazolium-iodide 1ba und 1da mit N,N-Dimethylhydrazin



Hier wurde zum ersten Mal die Bildung der bereits auf Seite 16 und 17 diskutierten Zwischenstufe 21 bzw. 22 beobachtet. In Schema 45 steht Verbindung 21dh stellvertretend für eines der beiden möglichen Tautomeren 21dh und 22dh, denn die Identifizierung erfolgte anhand der ^{13}C -NMR-Daten und es konnte nicht zwischen den beiden Möglichkeiten unterschieden werden.

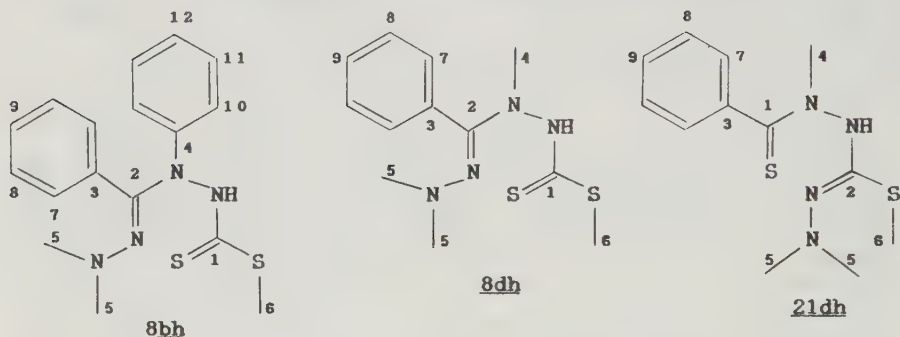


In Tabelle 41, Seite 70, ist die Zuordnung der Resonanzsignale der Tautomeren 21dh bzw. 22dh am Beispiel von 21dh durchgeführt. Wie aus diesen ^{13}C -NMR-Daten hervorgeht, zeigt die Thiocarbonyl-Resonanz (C-1) in 21dh bzw. 22dh, verglichen mit 8dh, eine deutliche Hochfeld-Verschiebung von 9 ppm. Dies war auf Grund der bei den Thiohydraziden gewonnene Ergebnisse, siehe hierzu die Seiten 11 und 12, zu erwarten, denn 21dh und 22dh können als substituierte Thiohydrazide betrachtet werden. Beide Tautomere sind außerdem Hydrazidin-Abkömmlinge; das Resonanzsignal bei 158.2 ppm (C-2) bestätigt diese Aussage. Wie aber bereits erwähnt wurde, kann anhand der ^{13}C -NMR-Daten nicht entschieden werden, ob nun Verbindung 21dh oder 22dh vorliegt.

Da die Reaktionen des 4-Methyl-5-phenyl-iodids 1da relativ rasch ablaufen, wurde bei der Reaktion von Schema 45 die Pulszahl für das erste Spektrum sehr niedrig gehalten, um ausschließlich Signale von Zwischenstufen zu erhalten. Dieses erste Spektrum zeigte dann auch nur die Resonanzsignale der Zwischenstufe 21dh bzw. 22dh. Im zweiten Spektrum wurde die Pulszahl stark erhöht, um auch Produkte in sehr niedrigen Konzentrationen zu erfassen. Nun erhielt man neben den Resonanzsignalen von 21dh bzw. 22dh auch diejenigen der Zwischenstufe 8dh, sowie die des Mesoions 2dh. Die Signalintensitäten von 8dh waren dabei so gering, daß die zugehörigen chemischen Verschiebungen vom Rechner nicht mehr ermittelt wurden, sie wurden deshalb von Hand vermessen.

Es kann also nicht festgestellt werden, ob 21dh und 8dh gleichzeitig gebildet werden, d.h. aus einem Angriff des Nucleophils in 2- und 5-Stellung hervorgehen, oder ob 8dh, gemäß Schema 46 von Seite 71, aus einer Umlagerung von 21dh entsteht. Entscheidend ist jedoch die Tatsache, daß das Mesoion 2dh, als einziges Reaktionsprodukt, auch aus der Zwischenstufe 21dh gebildet wird! Damit wurde ein Beispiel für die Reaktion aus Schema 10, Seite 17, gefunden, allerdings für einen Alkyl-Liganden an Stelle des dort formulierten Aryl-Substituenten Ar^2 . Somit ergibt sich, als Erweiterung von Schema 34, Seite 52, der in Schema 46, Seite 71, dargestellte Reaktionsverlauf.

Tabelle 41 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Zwischenstufen aus Schema 45, in DMSO- d_6



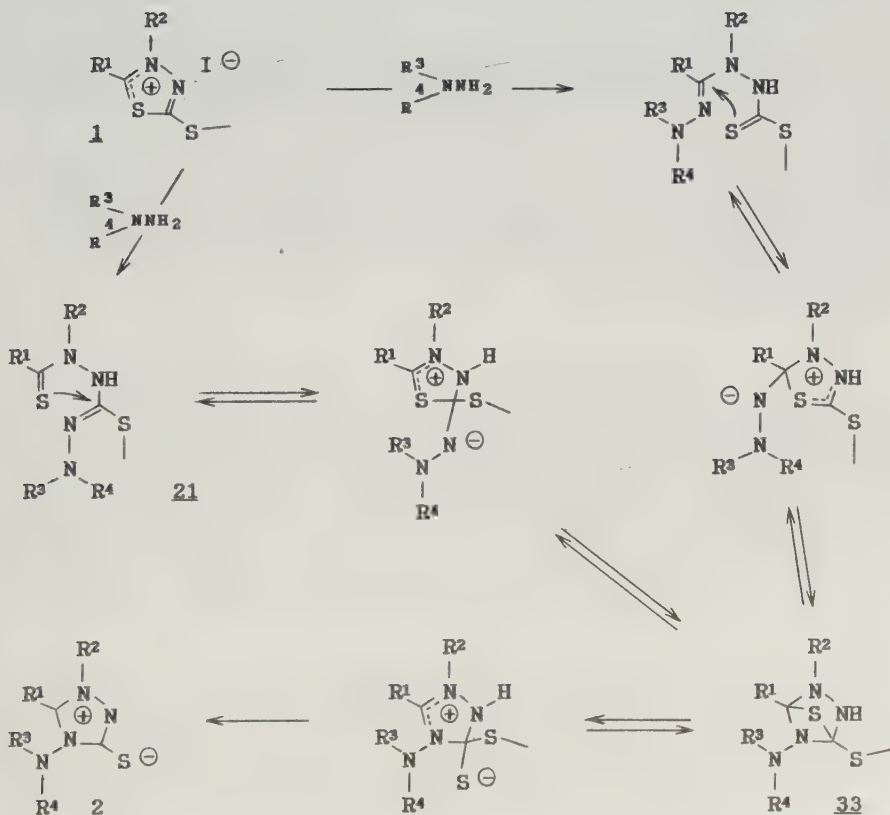
	<u>8bh</u>	<u>8dh</u>	<u>21dh</u>
C-1	202.1	201.7	192.8
C-2	158.7	162.4	158.2
C-3	129.8	129.8	128.7
C-4	143.0	?	39.1
			47.1
C-5	47.5	47.6	und/
	46.9	?	oder
			46.7

	<u>8bh</u>	<u>8dh</u>	<u>21dh</u>
C-6	16.9	16.8	16.8
C-7	127.6*	127.3	127.0
C-8	128.6*	?	128.5
C-9	132.1	132.2	130.3
C-10	128.4*	-	-
C-11	128.8*	-	-
C-12	124.1	-	-

Der Angriff des Nucleophils in 5-Stellung des Thiadiazolium-iodids **1** ergibt den Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester **8**, welcher aber auch durch Umlagerung der Zwischenstufe **21**, über den Bicyclus **33** gebildet werden könnte. Die Addition des Nucleophils in 2-Stellung des Thiadiazoliumiodids **1** würde zum Hydrazidin **21** führen, welches aber ebenso aus der Umlagerung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters **8** hervorgehen könnte, wiederum über den Bicyclus **33**. Beide Umlagerungen bestehen aus analogen Reaktionsschritten, nämlich aus dem nucleophilen Angriff eines Thion-Schwefels am Kohlenstoff einer Hydrazidin-Gruppe, gefolgt von der Addition eines negativ geladenen Stickstoffs an einen partiell positiven Kohlenstoff, und beide Umlagerungen führen zu einer gemeinsamen Zwischenstufe, dem Bicyclus **33**. Aus **33** geht dann auch unter Eliminierung von Methyl-

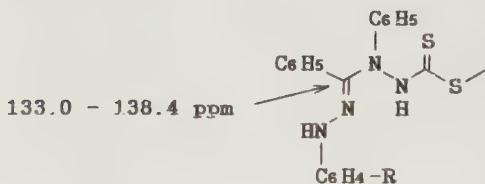
mercaptan das Mesoion 2 hervor. Dies ist eine Alternative zu dem von R.HAMPRECHT postulierten Mechanismus ²³, welcher in Schema 10, Seite 17, schon dargestellt wurde.

Schema 46 : Mutmaßlicher Reaktionsverlauf der Bildung von Meso-
ionen 2 aus der Umsetzung von 2-Methylthio-1.3.4-
thiadiazolium-iodiden 1 mit Hydrazinen

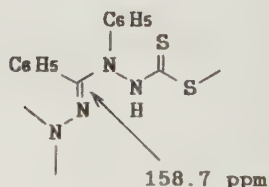


Wie aus Schema 46 hervorgeht, könnte der Angriff des Nucleophils an 1 prinzipiell an beiden Ring-Kohlenstoffen erfolgen; wo er dann tatsächlich stattfindet, in der 2- oder in der 5-Stellung, hängt sicher von den Substituenten R¹ bis R⁴ ab, wobei sterische Faktoren wahrscheinlich eine größere Rolle spielen dürften als elektronische. Siehe hierzu die Tabellen 7 und 8, Seite 13 und 14. Untermauert wird diese Behauptung durch die Beobachtung, daß zwar das Diphenyl-thiadiazoliumiodid 1ba mit Ethanol/Triethylamin zu definierten Produkten reagiert (Schema 28, Seite 44), nicht aber die 4-Methyl-5-phenyl-Verbindung 1da.

Wie auf Seite 67 schon erwähnt wurde, ist der aus der Reaktion von 1ba mit N,N-Dimethylhydrazin hervorgegangene Dithiocarbazinsäure-ester 8bh im Gegensatz zu den analogen Estern 8ba-bg sehr instabil, denn bereits bei Raumtemperatur wird Methylmercaptan eliminiert. Der Vergleich der ¹³C-NMR-Werte von 8bh mit denjenigen von 8ba-bg, siehe die Tabellen 14 und 41 von Seite 24 und 69, liefert die Erklärung hierfür. Die Alkyl-Liganden der Hydrazon-Gruppe in 8bh bewirken nämlich eine enorme Tieffeld-Verschiebung des Hydrazidin-Kohlenstoffs von mindestens 20 ppm und erhöhen damit sicher dessen Elektrophilie, verbunden mit einer größeren Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen. Dies hat dann einen schnelleren Angriff des Thionschwefels zur Folge und bedingt somit die geringere Stabilität.



8ba-bg



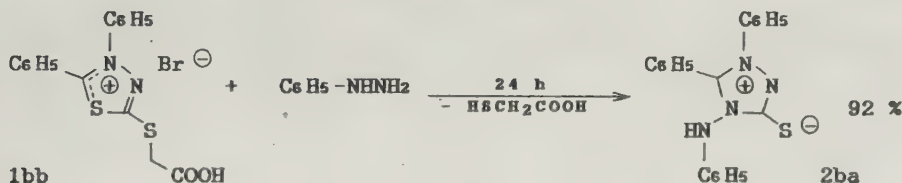
8bh

3.2. REAKTIONEN DER 2-CARBOXYMETHYLTHIO-1.3.4-THIADIAZOLIUM-BROMIDE

3.2.1. 4.5-Diphenyl-bromid 1bb

Um den Einfluß der Abgangsgruppe auf die Produktbildung zu untersuchen, führte bereits U.BITTERER ⁶ erste Versuche mit dem 4.5-Diphenyl-bromid 1bb durch. Schema 47 zeigt den vermeintlichen Reaktionsweg, sowie dessen "Ergebnisse".

Schema 47 : Reaktion des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb mit Phenylhydrazin nach U.BITTERER ⁶, in Ethanol bei Raumtemperatur mit Triethylamin als Base



Eigene Untersuchungen konnten das Ergebnis aus Schema 47 nicht bestätigen. Nach 24 Stunden wurden maximal fünf Prozent Mesoion 2ba isoliert, sowie Triethylammoniumbromid in nahezu quantitativer Ausbeute. Da das Mesoion 2ba und das Ammoniumsalz recht ähnliche Schmelzpunkte aufweisen und außerdem unter den verwendeten Bedingungen vergleichbares Lösungsverhalten zeigen, drängt sich der Verdacht auf, daß im Rohprodukt von Literatur ⁶, welches als 92 % Mesoion angesehen wurde, ganz erhebliche Mengen Ammoniumsalz enthalten waren. Offensichtlich wurde damals vom Rohprodukt weder das IR- noch das ¹H-NMR-Spektrum erstellt.

Schema 48 auf Seite 74 zeigt den Reaktionsverlauf, die Tabellen 42 bis 46, Seite 74 bis 76, enthalten die Ergebnisse dazu. Es werden drei isomere Produkte gebildet, mesoionische 4-Arylamino-triazoliumthiolate 2b, Dihydrotetrazinthione 3b und Thiadiazolon-hydrazone 4b. Produktgemische aus 2b und 3b, sowie aus 2b und 4b, konnten auf Grund der extremen Schwerlöslichkeit des Mesoions 2b in Diethylether durch Kristallisation nahezu quantitativ getrennt werden.

Eine Mischung aus 3b und 4b dagegen ist durch diese Operation nicht separierbar, da diese beiden Komponenten recht ähnliches Lösungsverhalten zeigen. Auf eine (zeitaufwendige) chromatographische Trennung wurde verzichtet, da durch eine exakte Bestimmung der Ausbeute keine zusätzlichen Erkenntnisse gewonnen werden. Auch ist eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Ausbeutebestimmung nicht durchführbar, da sich die Signale der isomeren Verbindungen 2b, 3b und 4b überlappen. In den Tabellen gibt n die Zahl der Äquivalente des Nucleophils bzw. der Base an, bezogen auf das Edukt 1bb.

Schema 48 : Reaktion des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb mit Arylhydrazin in Ethanol

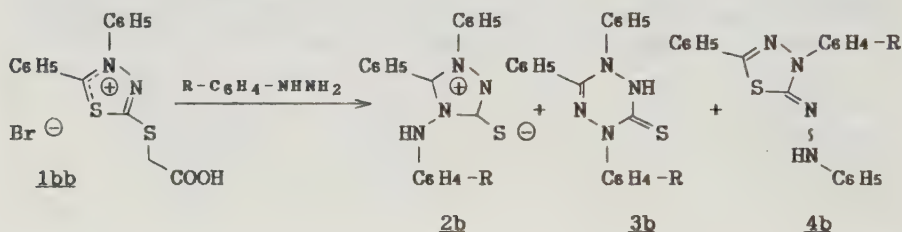


Tabelle 42 : Ergebnisse zu Schema 48, Reaktion bei Raumtemperatur mit überschüssigem Arylhydrazin als Base.

R	n	t	Ausbeute		Ausbeute		Ausbeute	
H	2.2	24 d	<u>2ba</u>	37 %	<u>3ba</u>	10 %	<u>4ba</u>	12 %
H	3.3	21 d	<u>2ba</u>	23 %	<u>3ba</u>	27 %	<u>4ba</u>	-
H	4.4	24 d	<u>2ba</u>	26 %	<u>3ba</u>	21 %	<u>4ba</u>	-
p-CH ₃	2.2	29 d	<u>2bb</u>	36 %	<u>3bb</u>	9 %	<u>4bb</u>	15 %
p-CH ₃	3.3	29 d	<u>2bb</u>	21 %	<u>3bb</u>	34 %	<u>4bb</u>	-
p-CH ₃	4.4	29 d	<u>2bb</u>	16 %	<u>3bb</u>	37 %	<u>4bb</u>	-
p-Cl	2.2	28 d	<u>2bc</u>	36 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	22 %
p-Cl	3.3	28 d	<u>2bc</u>	38 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	-
p-Cl	4.4	28 d	<u>2bc</u>	33 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	-
m-Cl	3	21 d	<u>2bd</u>	56 %	<u>3bd</u>	-	<u>4bd</u>	18 %
m-Cl	4	21 d	<u>2bd</u>	44 %	<u>3bd</u>	-	<u>4bd</u>	-
p-CH ₃ O	2.2	10 d	<u>2bf</u>	29 %	<u>3bf</u>	20 %	<u>4bf</u>	28 %
p-CH ₃ O	3.3	10 d	<u>2bf</u>	18 %	<u>3bf</u>	48 %	<u>4bf</u>	-
p-CH ₃ O	4.4	10 d	<u>2bf</u>	5 %	<u>3bf</u>	47 %	<u>4bf</u>	-

Tabelle 43 : Ergebnisse zu Schema 48, Reaktion in der Siedehitze mit überschüssigem Arylhydrazin als Base

R	n	Ausbeute		Ausbeute		Ausbeute	
H	2.2	<u>2ba</u>	61 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	14 %
H	3.3	<u>2ba</u>	59 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	6 %
H	4.4	<u>2ba</u>	56 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	-
p-CH ₃	2.2	<u>2bb</u>	57 %	<u>3bb</u>	2 %	<u>4bb</u>	11 %
p-CH ₃	4.4	<u>2bb</u>	43 %	<u>3bb</u>	14 %	<u>4bb</u>	2 %
p-Cl	2.2	<u>2bc</u>	54 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	17 %
p-Cl	3.3	<u>2bc</u>	63 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	7 %
p-Cl	4.4	<u>2bc</u>	64 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	2 %

Tabelle 44 : Ergebnisse zu Schema 48, Reaktion bei Raumtemperatur mit Triethylamin als Base

R	n	t	Ausbeute		Ausbeute		Ausbeute	
H	1.1	21 d	<u>2ba</u>	40 %	<u>3ba</u>	21 %	<u>4ba</u>	9 %
H	2.2	21 d	<u>2ba</u>	2 %	<u>3ba</u>	68 %	<u>4ba</u>	-
H	3.3	21 d	<u>2ba</u>	2 %	<u>3ba</u>	66 %	<u>4ba</u>	-
p-CH ₃	1.1	28 d	<u>2bb</u>	51 %	<u>3bb</u>	10 %	<u>4bb</u>	16 %
p-CH ₃	2.2	28 d	<u>2bb</u>	4 %	<u>3bb</u>	72 %	<u>4bb</u>	-
p-CH ₃	3.3	28 d	<u>2bb</u>	1 %	<u>3bb</u>	77 %	<u>4bb</u>	-
p-Cl	1.1	28 d	<u>2bc</u>	45 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	4 %
p-Cl	2.2	28 d	<u>2bc</u>	2 %	<u>3bc</u>	23 %	<u>4bc</u>	-
m-Cl	1.1	21 d	<u>2bd</u>	38 %	<u>3bd</u>	-	<u>4bd</u>	7 %
o-Cl	1.1	28 d	<u>2be</u>	51 %	<u>3be</u>	-	<u>4be</u>	-
p-CH ₃ O	1.1	14 d	<u>2bf</u>	32 %	<u>3bf</u>	24 %	<u>4bf</u>	-
p-CH ₃ O	2.2	14 d	<u>2bf</u>	16 %	<u>3bf</u>	50 %	<u>4bf</u>	-
p-NO ₂	1.1	21 d	<u>2bg</u>	71 %	<u>3bg</u>	-	<u>4bg</u>	2 %

Bei den Reaktionen von 1bb mit p-Chlorphenylhydrazin und überschüssigem Triethylamin konnte bei Raumtemperatur das Ammoniumsalz 35bc isoliert werden, dessen Struktur, dargestellt auf Seite 76, anhand von ¹³C-NMR-Daten ermittelt wurde. Kamen bei der Umsetzung von 1bb mit p-Chlorphenylhydrazin 2.2 Äquivalente Triethylamin zum Einsatz, konnten neben den Produkten 2bc und 3bc, siehe Tabelle 44, zusätzlich noch 20 % 35bc isoliert werden. Mit 3.3 Äquivalenten Triethylamin jedoch entstanden 78 % 35bc.

Bei der Verbindung 35bc handelt es sich um das folgende Ammoniumsalz, dessen Struktur anhand von ^{13}C -NMR-Daten ermittelt wurde. Siehe hierzu die Ergebnisse von Seite 78 und 79.

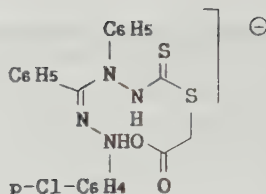
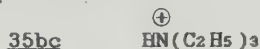


Tabelle 45 : Ergebnisse zu Schema 48, Reaktion in der Siedehitze mit Triethylamin als Base

R	n	Ausbeute		Ausbeute		Ausbeute		Ausbeute	
H	1.1	<u>2ba</u>	70 %	<u>3ba</u>	+	<u>4ba</u>	5 %	<u>3+4</u>	7 %
H	2.2	<u>2ba</u>	25 %	<u>3ba</u>	41 %	<u>4ba</u>	+	<u>3+4</u>	9 %
H	3.3	<u>2ba</u>	11 %	<u>3ba</u>	52 %	<u>4ba</u>	+	<u>3+4</u>	7 %
p-CH ₃	1.1	<u>2bb</u>	50 %	<u>3bb</u>	29 %	<u>4bb</u>	-	<u>3+4</u>	-
p-CH ₃	2.2	<u>2bb</u>	-	<u>3bb</u>	84 %	<u>4bb</u>	-	<u>3+4</u>	-
p-Cl	1.1	<u>2bc</u>	66 %	<u>3bc</u>	+	<u>4bc</u>	+	<u>3+4</u>	14 %
p-Cl	2.2	<u>2bc</u>	12 %	<u>3bc</u>	56 %	<u>4bc</u>	-	<u>3+4</u>	-
p-Cl	3.3	<u>2bc</u>	8 %	<u>3bc</u>	51 %	<u>4bc</u>	-	<u>3+4</u>	-
o-Cl	1.1	<u>2be</u>	79 %	<u>3be</u>	-	<u>4be</u>	-	<u>3+4</u>	-
p-CH ₃ O	1.1	<u>2bf</u>	37 %	<u>3bf</u>	26 %	<u>4bf</u>	-	<u>3+4</u>	-

Tabelle 46 : Ergebnisse zu Schema 48, Reaktion bei Raumtemperatur und in der Siedehitze, Pyridin als Base

R	n	T	Ausbeute		Ausbeute		Ausbeute	
H	1.1	R.T.	<u>2ba</u>	20 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	44 %
H	2.2	R.T.	<u>2ba</u>	18 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	31 %
H	3.3	R.T.	<u>2ba</u>	23 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	24 %
H	1.1	Δ	<u>2ba</u>	30 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	25 %
H	2.2	Δ	<u>2ba</u>	33 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	22 %
H	3.3	Δ	<u>2ba</u>	36 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	19 %

Um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Produktbildung zu untersuchen, wurden weitere Umsetzungen des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb, mit Phenylhydrazin als Nucleophil, in aprotischen Solventien durchgeführt. Die Resultate, d.h. die Ausbeuten, konnten den Erwartungen nicht entsprechen. Schema 49 zeigt den Reaktionsverlauf, lauf, Tabelle 47 enthält die Ergebnisse dazu.

Schema 49 : Reaktion des 4.5.-Diphenyl-bromids 1bb mit Phenylhydrazin in diversen Lösungsmitteln (LM)

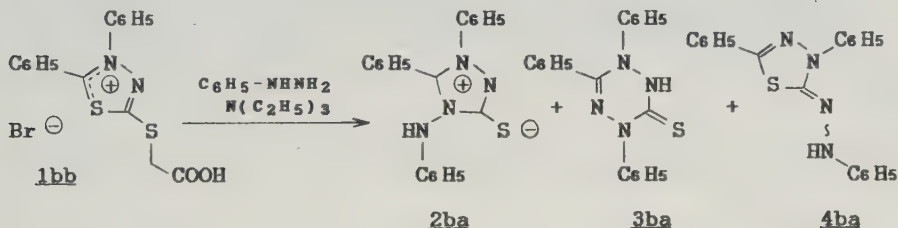


Tabelle 47 : Ergebnisse zu Schema 49, Reaktion bei Raumtemperatur und in der Siedehitze
 m : Äquivalente Phenylhydrazin
 n : Äquivalente Triethylamin

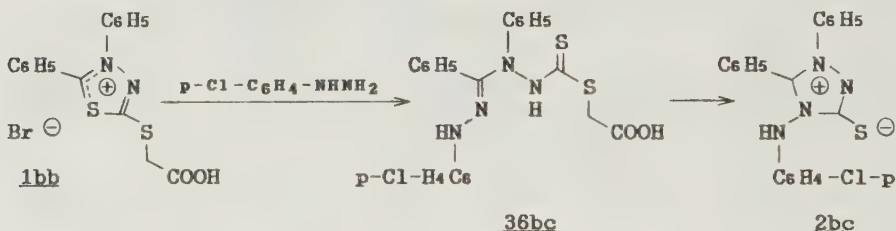
m	n	LM	T	<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>	<u>3+4</u>
1.1	1.1	C ₆ H ₁₂	Δ	30 %	3 %	+	7 %
1.1	3.3	C ₆ H ₁₂	Δ	14 %	+	+	20 %
2.2	-	C ₆ H ₁₂	Δ	35 %	-	17 %	-
4.4	-	C ₆ H ₁₂	Δ	44 %	-	9 %	-
2.2	-	CH ₃ CN	R.T.	33 %	-	-	-
3.3	-	CH ₃ CN	R.T.	40 %	-	-	-

Auch bei den Umsetzungen des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb mit Arylhydrazinen zeigt sich ganz deutlich eine Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von Art und Menge der zugesetzten Base, sowie von der Temperatur. Über den Einfluß des Aryl-Substituenten auf das Produktverhältnis können nur bedingt Aussagen gemacht werden, da die Raumtemperatur im Laufe dieser Arbeit zwischen 15 und 35 °C lag. Der Einfluß der Basenmenge ist jedoch gut erkennbar, da diese bei parallel laufenden Experimenten variiert wurde. Je stärker die Base und je mehr von ihr zugesetzt wurde, desto größer ist die Aus-

beute an Produkt 3b, bzw. desto weniger wird von Verbindung 4b gebildet. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Ausbeute an Produkt 4b, auf Kosten von 3b.

Trotz intensiver Bemühungen konnten keine Zwischenstufen isoliert werden, die den Verbindungen 8 von Kapitel 3.1. entsprechen. Daß solche Zwischenstufen aber dennoch durchlaufen werden, belegt die Existenz des Ammoniumsalzes 35bc von Seite 76. Die Umsetzung des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb, mit p-Chlorphenylhydrazin als Nucleophil und zugleich als Base, wurde deshalb in DMSO- d_6 durchgeführt und ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt. Schema 50 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 48 auf Seite 79 enthält die spektroskopischen Daten der Zwischenstufe 36bc, sowie diejenigen des Ammoniumsalzes 35bc.

Schema 50 : Reaktion des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb mit p-Chlorphenylhydrazin in DMSO- d_6

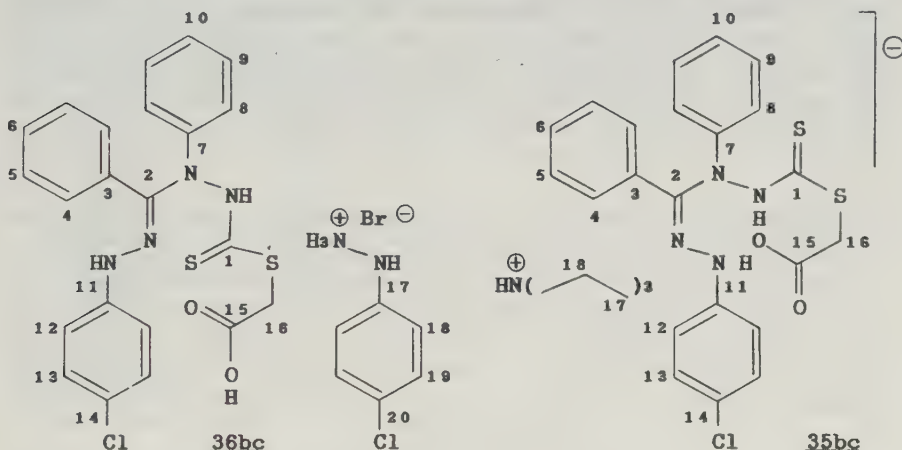


Die Reaktion wurde acht Tage lang beobachtet. Nach diesem Zeitraum hatte nur ein geringer Teil der Zwischenstufe 36bc zum Mesoion 2bc weiterreagiert. Die Signalintensitäten, sowie die zugehörigen Integrale von 36bc hatten noch etwa die 3-fache Größe der Produktsignale von 2bc. Auf Grund der 2-fachen Resonanz-Signale von 36bc, siehe Tabelle 48, sowie den Erkenntnissen von Kapitel 3.1., wären neben dem Mesoion 2bc auch das Thiadiazolon-hydrazon 4bc zu erwarten gewesen. Dessen Existenz ist aber nicht auszuschließen, da geringe Mengen davon im Spektrum noch nicht sichtbar wären.

Beachtenswert ist die exakte Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8bc und 36bc. Vergleiche hierzu Tabelle 14 von Seite 24. Die Konfigurationsänderung der Hydrazon-Gruppe beim Übergang von 35bc nach 36bc ergibt sich auch hier, wie schon bei den analogen Zwischenstufen 8 und 28 aus Kap. 3.1.1., aus dem "steric compression shift" $^{16-18}$ von C-3,

welcher circa 5 ppm beträgt. Siehe Tabelle 48. Die Hochfeld-Verschiebung der Thiocarbonyl-Resonanz (C-1) von etwa 8.5 ppm zeigt in 35bc die Deprotonierung der Thioamid-Gruppe an, die Tieffeld-Verschiebung der Carboxyl-Funktion (C-15) von 2.4 ppm dokumentiert in 35bc die Abstraktion des Hydroxyl-Protons¹⁶⁻¹⁸. Der Wasserstoff der Hydrazon-Komponente erscheint im ¹H-NMR-Spektrum von 35bc bei 10.22 ppm. Dies entspricht gegenüber 36bc, wenn man hierfür die

Tabelle 48 : ¹³C-Verschiebungen δ [ppm] der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 36bc und 35bc in DMSO-d₆



	<u>36bc</u>	<u>35bc</u>
C-1	201.5	191.9
	199.8	
C-2	134.6	133.5
	134.0	
C-3	132.8	137.7
	132.5	
C-4	127.2	126.7
	126.9	
C-5	128.2	127.9*
C-6	128.6	127.8

	<u>36bc</u>	<u>35bc</u>
C-7	142.4	144.1
	142.1	
C-8	115.5	112.9
	113.6	
C-9	129.3	128.8*
C-10	123.0	118.7
	121.4	
C-11	143.2	143.7
	143.0	

	<u>36bc</u>	<u>35bc</u>
C-12	114.6	113.9
	114.3	
C-13	128.8	128.6*
C-14	123.5	122.5
C-15	168.9	171.3
C-16	?	39.7
C-17	144.2	8.7
C-18	116.2	45.6
C-19	128.6	-
C-20	125.2	-

Werte der analogen Zwischenstufe 8bc zu Grunde legt, einer Tieffeld-Verschiebung von circa einem ppm. Diese Tieffeld-Verschiebung ist zwar nicht so ausgeprägt wie diejenige der analogen Verbindung 28b, verglichen mit 8b, sie kann aber sicher auch durch eine intramolekulare Wasserstoff-Brücke erklärt werden³⁴. Vergleiche hierzu Tabelle 23 von Seite 36 und Schema 20 von Seite 37. Die aus den ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren gewonnen Erkenntnisse ergeben nun die bereits auf Seite 76 und 79 dargestellte Konformation von 35bc, welche sicher durch Wasserstoff-Brücken fixiert und stabilisiert wird.

Wie bei den Reaktionen der 4.5-Diaryl-iodide 1 aus Kapitel 3.1.1., bewirkt überschüssige Base auch bei den Umsetzungen des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb eine Konfigurationsänderung der Zwischenstufe, die sich dann in der Bildung des Dihydro-tetrazin-thions 3 äußert. Somit ist also bei der Cyclisierung des Ammoniumsalzes 35bc mit der Bildung des Dihydro-tetrazin-thions 3bc zu rechnen. Schema 51 auf Seite 81 zeigt den Reaktionsablauf, Tabelle 49 enthält die Ergebnisse dazu.

Wie bereits erwähnt wurde, weist 35bc sicher intramolekulare Wasserstoff-Brücken auf, welche vor einer Cyclisierung erst aufgebrochen werden müssen. Dies geschieht nur durch polare Lösungsmittel, in unpolaren Solventien dagegen sind diese Wasserstoff-Brücken so stabil, daß eine Cyclisierung unmöglich wird. Sterische Faktoren, wie z.B. beim o-Chlorphenyl-Abkömmling 8be von Seite 28, spielen hier sicher keine Rolle. In protischen Lösungsmitteln kann es offensichtlich in der Siedehitze als Folge einer Säure-Base-Reaktion zu einer Konfigurationsumkehr kommen, die dann, nach Eliminierung von Thioglykolsäure, zum Mesoion 2bc führt. Siehe hierzu die Ergebnisse aus Tabelle 49 von Seite 81.

Die Reaktionen in DMSO-*d*₆ wurden ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Cyclisierung war als Produkt jeweils nur das Dihydro-tetrazin-thion 3bc zu erkennen. Siehe auch hierzu die Ergebnisse aus Tabelle 49 von Seite 81.

Um den Einfluß von Alkyl-Substituenten auf die Produktbildung zu untersuchen, wurden Umsetzungen mit Methyl- sowie N,N-Dimethylhydrazin durchgeführt. 4.5-Diaryl-iodide 1 ergaben mit Methylhydrazin, bei Raumtemperatur in rascher Reaktion, die Dihydro-tetrazin-thione 3^{1,2}, wobei Zwischenstufen des Typs 8 nicht isoliert werden konnten. Ganz analog verhielt sich dann auch das 4.5-Diphenylbromid 1bb, die Variation von Art und Menge der Base hatte keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Dieser ist in Schema 52 dargestellt, Tabelle 50 enthält die Ergebnisse dazu.

Schema 51 : Cyclisierung des Ammoniumsalzes **35bc**

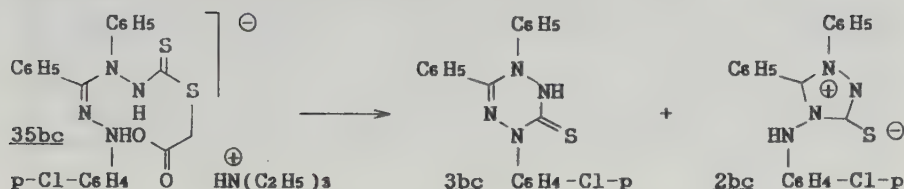


Tabelle 49 : Ergebnisse zu Schema 51, Reaktion bei Raumtemperatur und in der Siedehitze

Lös.mit.	Temp.	2bc	3bc	Edukt
C ₂ H ₅ OH	R. T.	-	44 %	-
DMSO-d ₆	R. T.	-	+	-
CH ₃ CN	R. T.	-	49 %	-
(CH ₃) ₂ CO	R. T.	-	47 %	-
H ₂ CCl ₂	R. T.	-	-	52 %
C ₆ H ₆	R. T.	-	-	15 %
C ₂ H ₅ OH	Δ	8 %	51 %	-
DMSO-d ₆	85 °C	-	+	-
CH ₃ CN	Δ	-	70 %	-
C ₆ H ₆	Δ	-	-	89 %

Schema 52 : Reaktion des 4.5-Diphenyl-bromids **1bh** mit Methylhydrazin in Ethanol bei Raumtemperatur

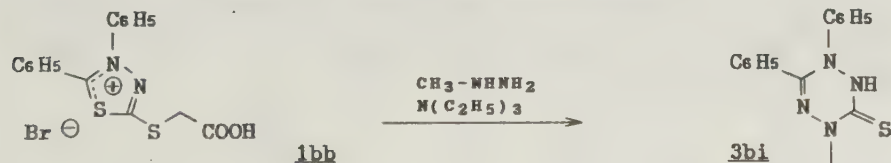


Tabelle 50 :

Ergebnisse zu Schema 52

m : Äquivalente CH₃NHNH₂

n : Äquivalente N(C₂H₅)₃

m	2.2	4.4	1.1	1.1	1.1
n	-	-	1.1	2.2	3.3
3bi	84%	85%	86%	87%	84%

Die Reaktionen mit N,N-Dimethylhydrazin wurden in der Erwartung durchgeführt, daß überschüssige Base die Bildung des Mesoions **2bh** verhindert und dadurch die Isolierung der Zwischenstufe **35bh** ermöglicht. Daß dennoch nur das Mesoion **2bh** gebildet wird, ist ein weiterer Hinweis auf die Tatsache, daß für eine Konfigurationsänderung von **36** nach **35** die Deprotonierung der Hydrazon-Gruppe Voraussetzung ist; siehe hierzu Seite 39 und 79. Schema 53 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 51 enthält die Ergebnisse dazu.

Schema 53 : Reaktion des 4.5-Diphenyl-bromids **1bb** mit N,N-Dimethylhydrazin in Ethanol bei Raumtemperatur

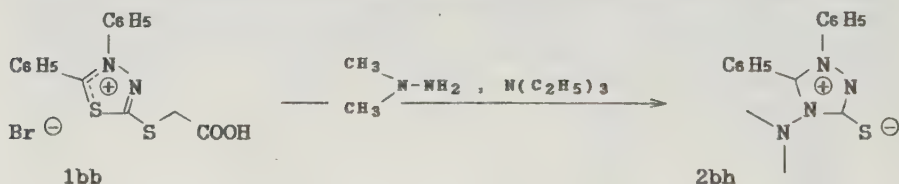
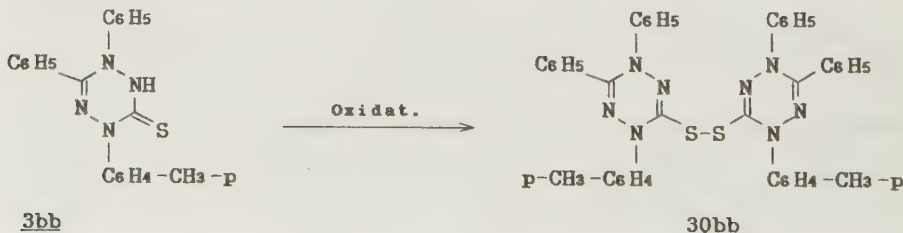


Tabelle 51 :

Ergebnisse zu Schema 53
n : Äquivalente $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

n	1.1	2.2	3.3
2bh	69 %	78 %	74 %

Am Ende dieses Kapitels sei noch kurz auf eine oxidative Folgereaktion des 1.4-Dihydrotetrazinithions **3bb** hingewiesen. Bei dem Versuch, Verbindung **3bb** aus Methylenchlorid / Methanol umzukristallisieren, wurde nicht das gereinigte Produkt **3bb** isoliert, sondern das Disulfid **30bb**.



3.2.2. 4-Methyl-5-phenyl-bromid 1db

Als erstes wurde untersucht, ob das 4-Methyl-5-phenyl-bromid 1db bei seinen Umsetzungen mit Arylhydrazinen eine ebenso ausgeprägte Abhängigkeit der Produktbildung von Art und Menge der zugesetzten Base zeigt, wie das 4.5-Diphenyl-bromid 1bb aus Kapitel 3.2.1.. Schema 54 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 52 enthält die Ergebnisse. Als Produkte wurden 4-Amino-triazolium-thiolate 2d und Dihydro-tetrazinthione 3d isoliert.

Schema 54 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit Arylhydrazinen in Ethanol

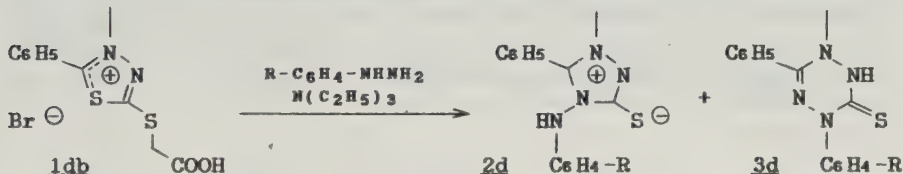


Tabelle 52 :

Ergebnisse zu Schema 54

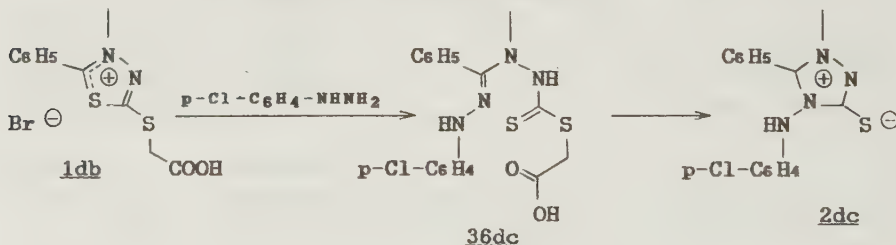
m : Äquivalente Arylhydrazin
n : Äquivalente Triethylamin

R	m	n	T	t	Ausbeute		Ausbeute	
H	2.2	-	R.T.	3 d	2da	60 %	3da	-
H	1.1	1.1	R.T.	5 d	2da	61 %	3da	7 %
H	1.1	2.2	R.T.	5 d	2da	67 %	3da	10 %
H	1.1	3.3	R.T.	5 d	2da	66 %	3da	10 %
H	1.1	1.1	Δ	7 h	2da	76 %	3da	3 %
H	1.1	2.2	Δ	7 h	2da	76 %	3da	5 %
H	1.1	3.3	Δ	7 h	2da	80 %	3da	8 %
p-CH ₃	2.2	-	R.T.	4 d	2db	34 %	3db	15 %
p-CH ₃	1.1	1.1	R.T.	4 d	2db	39 %	3db	29 %
p-Cl	1.1	1.1	R.T.	5 d	2dc	38 %	3dc	11 %
p-Cl	1.1	2.2	R.T.	5 d	2dc	62 %	3dc	6 %
p-Cl	1.1	3.3	R.T.	5 d	2dc	65 %	3dc	2 %

Die Abhängigkeit der Produktverteilung von Art und Menge der zugesetzten Base ist nicht so ausgeprägt wie bei den Umsetzungen des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb aus Kapitel 3.2.1.. Wie bei den Reaktionen der Thiadiazolium-iodide 1 aus Abschnitt 3.1. zeigt auch hier der 4-Methyl-Abkömmling 1db, verglichen mit der 4-Phenyl-Verbindung 1bb, eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit.

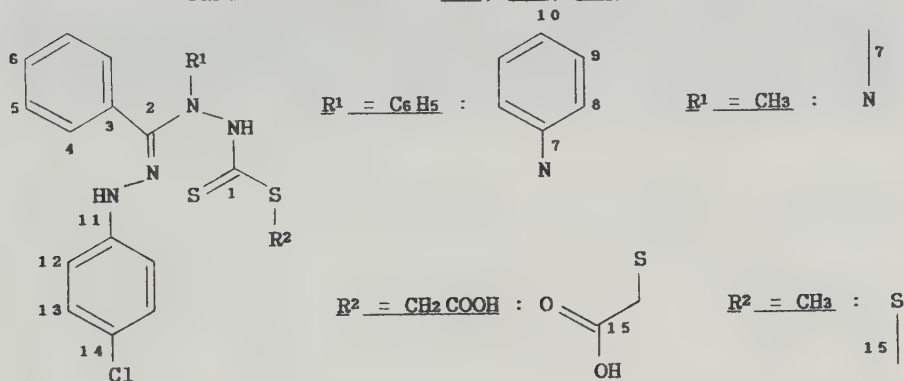
Da trotz intensiver Bemühungen ebenfalls keine Zwischenstufen isoliert werden konnten, wurde stellvertretend für die Umsetzungen von 1db mit Arylhydrazinen die Reaktion mit p-Chlorphenylhydrazin in DMSO-d₆ durchgeführt und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach sechs Stunden war die Cyclisierung beendet, einziges Reaktionsprodukt war das Mesoion 2dc. Schema 55 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 53 enthält die ¹³C-NMR-Daten der Zwischenstufe 36dc. Aus diesen Daten geht nun hervor, daß die Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit Arylhydrazinen ebenfalls über die Stufe eines Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 36d läuft. Wie auf Seite 61 aber schon dargelegt wurde, kann auch in diesem Fall die Konfiguration der Hydrazon-Komponente nicht bestimmt werden, doch dürfte es sich wie bei der analogen Verbindung 36bc bezüglich der Hydrazid-Gruppe um die E-Konfiguration handeln.

Schema 55 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit p-Chlorphenylhydrazin in DMSO-d₆



Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Tabelle 53 die chemischen Verschiebungen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8 und 36, jeweils am Beispiel des entsprechenden p-Chlorphenyl-Abkömmlings, einander gegenübergestellt. Aus dieser Tabelle geht nun hervor, daß bei der Variation der Ester-Gruppe (R²) der restliche Molekülteil unbeeinflusst bleibt, jedoch eine Änderung der Hydrazid-Komponente (R¹) sich sowohl im p-Chlorphenyl-Liganden bemerkbar macht, als auch die Zahl der Resonanzsignale bestimmt, die ein Kohlenstoffatom zu liefern vermag.

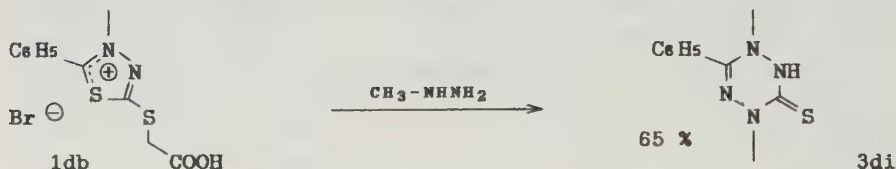
Tabelle 53 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Hydrazonoyl-dithio-carbazinsäureester 8bc, 8dc, 36bc und 36dc in DMSO-d_6



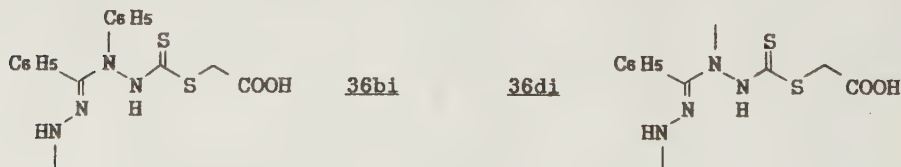
R^1 R^2	C_6H_5 CH_3 <u>8bc</u>	C_6H_5 CH_2COOH <u>36bc</u>	CH_3 CH_2COOH <u>36dc</u>	CH_3 CH_3 <u>8dc</u>
C-1	203.0 201.9	201.5 199.8	199.7	201.6
C-2	134.8 134.0	134.6 134.0	147.6	147.8
C-3	132.8 132.5	132.8 132.5	129.0	129.2
C-4	127.1 126.8	127.2 126.9	128.5	128.3*
C-5	128.2	128.2	128.5	128.7*
C-6	128.5	128.6	129.8	129.6
C-7	142.1	142.4 142.1	39.1	38.9
C-8	115.2 113.5	115.5 113.6	-	-
C-9	129.3	129.3	-	-
C-10	122.7 121.3	123.0 121.4	-	-
C-11	143.1	143.2 143.0	145.4	145.4
C-12	114.5 114.2	114.6 114.2	113.8	113.7
C-13	128.9	128.8	128.5	128.3*
C-14	123.4	123.5	121.1	121.0
C-15	17.5 17.2	168.9	169.3	16.8

Um auch hier den Einfluß von Alkyl-Substituenten in der Hydrazin-Komponente auf das Reaktionsgeschehen zu untersuchen, wurde das 4-Methyl-5-phenyl-bromid 1db mit Methylhydrazin umgesetzt. In extrem rascher Reaktion wird dabei, wie erwartet, das Dihydro-tetrazinthion 3di gebildet; Schema 56 zeigt den Reaktionsverlauf.

Schema 56 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit Methylhydrazin in Ethanol



Da die Umsetzungen der Thiadiazolium-Salze 1 mit Methylhydrazin sehr rasch erfolgen, können diese Reaktionen nicht ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Gesicherte Aussagen über den Reaktionsverlauf und Zwischenstufen sind deshalb nicht möglich. Auf Grund der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ist es aber nicht wahrscheinlich, daß die Reaktionen über Hydrazonoyl-dithiocarbazinester 36bi bzw. 36di verlaufen, da diese Ester E-Konfiguration besitzen sollten und zur Bildung von 3bi bzw. 3di aber die Z-Konfiguration nötig wäre. Eine Konfigurationsänderung nach einer Deprotonierung der Hydrazonkomponente von 36di durch das Methylhydrazin ist wegen dessen Basizität sehr unwahrscheinlich.



3.3. REAKTIONEN DER 4-(METHOXYCARBONYLMETHYLTHIO)-1,3,4-THIADIAZOLIUM-BROMIDE

3.3.1. 4.5-Diphenyl-bromid 1bc

Bei den Reaktionen des 4.5-Diphenyl-bromids 1bb, Kapitel 3.2.1., und des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db, Kapitel 3.2.2., mußte darauf geachtet werden, daß bei Verwendung von Triethylamin als Base diese erst nach Zugabe des Nucleophils zugesetzt wurde. Anderenfalls verlief die Reaktion, sicher in Folge einer Deprotonierung des Alkylthio-Liganden, nicht wünschgemäß. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde neben der freien Säure auch der entsprechende Methylester eingesetzt. Schema 57 zeigt den Reaktionsverlauf, die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 54 zusammengestellt. Tabelle 57 auf Seite 90 enthält die ^{13}C -NMR-Daten der Produkte 37b, welche mit einem Äquivalent Alkohol ($\text{R}'\text{OH}$) kristallisieren.

Schema 57 : Reaktion des 4.5-Diphenyl-bromids 1bc mit Arylhydrazinen in Methanol und Ethanol bei Raumtemperatur

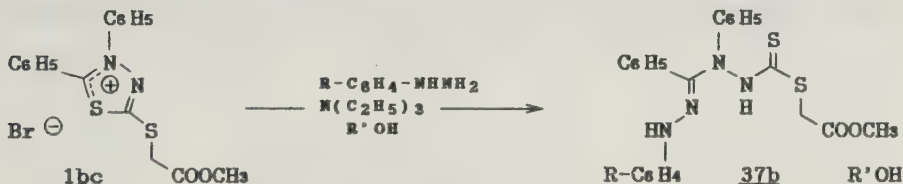


Tabelle 54 :

Ergebnisse zu Schema 57

m : Äquivalente Arylhydrazin
n : Äquivalente Triethylamin

R	R'	m	n	Ausbeute	
p-CH ₃	CH ₃	2.2	-	<u>37ab</u>	71 %
p-CH ₃	C ₂ H ₅	2.2	-	<u>37bb</u>	94 %
p-CH ₃	C ₂ H ₅	1.1	1.1	<u>37bb</u>	77 %
p-CH ₃ O	C ₂ H ₅	2.2	-	<u>37bf</u>	90 %

Alle Bemühungen, auch bei der Umsetzung von **1bc** mit weiteren Arylhydrazinen Zwischenstufen **37** zu isolieren, blieben ohne Erfolg. Da bei Raumtemperatur keine kristallinen Produkte **2**, **3** oder **4** gefaßt werden konnten wurden die Umsetzungen in der Siedehitze durchgeführt. Schema 58 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 55 enthält die Ergebnisse dazu.

Schema 58 : Reaktion des 4.5-Diphenyl-bromids **1bc** mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol

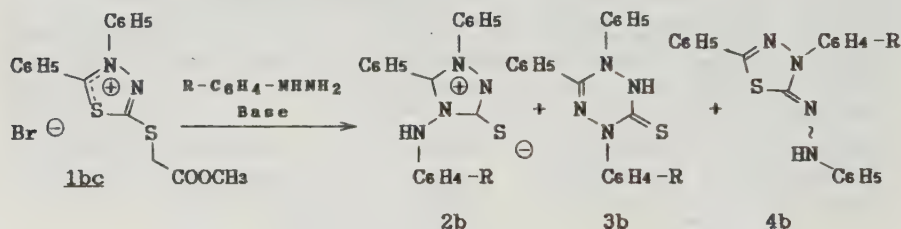


Tabelle 55 :

k : Äquivalente Arylhydrazin

m : Äquivalente Pyridin

Ergebnisse zu Schema 58

n : Äquivalente Triethylamin

R	k	m	n	Ausbeute		Ausbeute		Ausbeute	
H	2.2	-	-	<u>2ba</u>	60 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	7 %
H	3.3	-	-	<u>2ba</u>	61 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	2 %
H	4.4	-	-	<u>2ba</u>	65 %	<u>3ba</u>	-	<u>4ba</u>	2 %
H	1.1	-	1.1	<u>2ba</u>	32 %	<u>3ba</u>	29 %	<u>4ba</u>	12 %
H	1.1	-	2.2	<u>2ba</u>	5 %	<u>3ba</u>	65 %	<u>4ba</u>	-
p-CH ₃	2.2	-	-	<u>2bb</u>	67 %	<u>3bb</u>	-	<u>4bb</u>	8 %
p-CH ₃	3.3	-	-	<u>2bb</u>	69 %	<u>3bb</u>	-	<u>4bb</u>	-
p-CH ₃	4.4	-	-	<u>2bb</u>	65 %	<u>3bb</u>	-	<u>4bb</u>	-
p-CH ₃	1.1	-	1.1	<u>2bb</u>	53 %	<u>3bb</u>	-	<u>4bb</u>	-
p-CH ₃	1.1	-	2.2	<u>2bb</u>	7 %	<u>3bb</u>	57 %	<u>4bb</u>	-
p-CH ₃	1.1	-	3.3	<u>2bb</u>	1 %	<u>3bb</u>	58 %	<u>4bb</u>	-
p-CH ₃	1.1	1.1	-	<u>2bb</u>	41 %	<u>3bb</u>	-	<u>4bb</u>	22 %
p-CH ₃	1.1	2.2	-	<u>2bb</u>	47 %	<u>3bb</u>	-	<u>4bb</u>	15 %
p-CH ₃	1.1	3.3	-	<u>2bb</u>	46 %	<u>3bb</u>	-	<u>4bb</u>	11 %
p-Cl	2.2	-	-	<u>2bc</u>	68 %	<u>3bc</u>	-	<u>4bc</u>	14 %
m-Cl	2.2	-	-	<u>2bd</u>	42 %	<u>3bd</u>	-	<u>4bd</u>	23 %
o-Cl	2.2	-	-	<u>2be</u>	61 %	<u>3be</u>	-	<u>4be</u>	-
p-CH ₃ O	2.2	-	-	<u>2bf</u>	63 %	<u>3bf</u>	-	<u>4bf</u>	5 %

Wie die Umsetzungen mit p-Tolylhydrazin demonstrieren, zeigt auch hier der Reaktionsverlauf eine starke Abhängigkeit von Stärke und Menge der zugesetzten Base. Je stärker diese ist und je mehr von ihr zugegeben wurde, desto größer ist die Ausbeute an Produkt 3b, bzw. desto weniger wird von Verbindung 4b gebildet. Im Falle des o-Chlorphenylhydrazins sind dagegen sicher sterische Effekte für die Produktbildung verantwortlich.

Die Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b, der Umsetzung von 1bc mit Arylhydrazinen entstammend, siehe Schema 57, wurden dann mit Mesitonitriloxid umgesetzt, aber nur von 37bf konnte die analoge Sauerstoffverbindung 38bf isoliert werden, welche, wie 37bf, mit Ethanol kristallisiert. Schema 59 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 56 die Ergebnisse dazu. Auf Grund der Erkenntnisse aus Kapitel 3.1.1. geht das Mesoions 17b nicht aus der Cyclisierung des Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureesters 38b hervor, sondern mittels Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b entstanden ist. Siehe hierzu auch Schema 5 und 60, Seite 7 und 91. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die ^{13}C -NMR-Daten von 38bf ebenfalls in Tabelle 57 auf Seite 90 enthalten. Wurden die Umsetzungen mit Mesitonitriloxid bei Raumtemperatur durchgeführt, konnten, mit Ausnahme des Isothiocyanats ArNCS , keine weiteren kristallinen Produkte isoliert werden.

Schema 59 : Reaktion der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b mit Mesitonitriloxid (ArCNO) in der Siedehitze

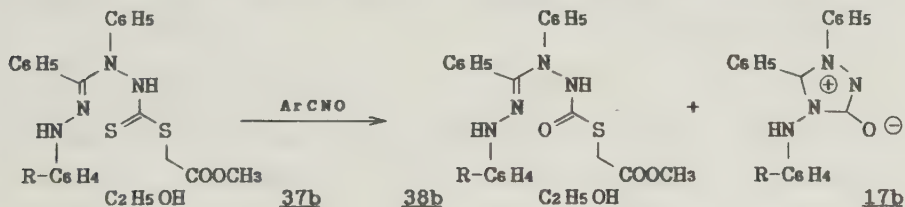
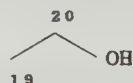
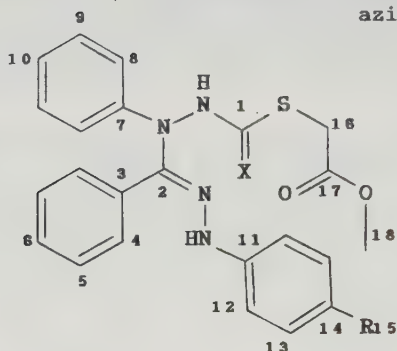


Tabelle 56 :

Ergebnisse zu
Schema 59

R	Lös.m.	Ausbeute	Ausbeute
p-CH ₃	<u>37bb</u>	<u>38bb</u>	- <u>17bb</u> 20 %
p-CH ₃	<u>37bb</u>	<u>38bb</u>	- <u>17bb</u> 51 %
p-CH ₃ O	<u>37bf</u>	<u>38bf</u> 40 %	<u>17bf</u> 17 %
p-CH ₃ O	<u>37bf</u>	<u>38bf</u> 19 %	<u>17bf</u> 34 %

Tabelle 57 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Hydrazonoyl-dithio-
carbazinsäureester **37b** und -thiolcarb-
azinsäureester **38b** in DMSO- d_6



$\text{X} = \text{S}$: **37b**

$\text{X} = \text{O}$: **38b**

R X	CH ₃ S 37bb	CH ₃ O S 37bf	CH ₃ O O 38bf
C-1	201.4 199.3	201.4 199.3	169.6*
C-2	133.2 133.0	133.1 132.4	133.3*
C-3	132.8	132.8	133.2*
C-4	126.9 126.5	126.9 126.4	125.9
C-5	128.2	128.2	128.4
C-6	128.2	128.2	127.9
C-7	142.3 142.1	142.4 142.2	143.9
C-8	115.2 113.3	115.2 113.3	112.2
C-9	129.5	129.4	129.5

R X	CH ₃ S 37bb	CH ₃ O S 37bf	CH ₃ O O 38bf
C-10	122.9 121.2	122.9 121.2	120.5
C-11	141.8	138.5 138.1	138.0
C-12	113.1 112.8	114.3 113.9	113.9
C-13	129.5	114.6	114.7
C-14	128.9	153.6	153.6
C-15	20.1	55.3	55.3
C-16	36.4	36.4	31.1
C-17	168.2	168.3	169.1*
C-18	52.3	52.3	52.3
C-19	18.5	18.5	18.5
C-20	56.0	56.0	56.1

Aus dem Vergleich der NMR-Daten von Tabelle 14 und 30 (Seite 24 und 46) mit denjenigen aus Tabelle 57 geht nun hervor, daß sowohl in 37b als auch in 38b die Hydrazongruppe, bezüglich der Hydrazid-Komponente, die anti-Konfiguration besitzt und daß in allen Fällen die "Anilin-Mesomerie" der Hydrazid-Gruppe eine starke Hochfeld-Verschiebung des Hydrazidin-Kohlenstoffs (C-2) bewirkt. Der Vergleich von 37b und 38b mit den entsprechenden Methylestern 8b und 9b zeigt ferner, daß eine Variation der Ester-Gruppe auch hier keinen Einfluß auf den restlichen Molekülteil ausübt.

Die Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b liefern doppelte Resonanz-Signale, liegen also in zwei Konformeren mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen vor. Diese beiden Konformationen sind sicher mit denjenigen aus Schema 33 von Seite 50 identisch. Bisherigen Erkenntnissen zufolge sollte demnach die Thermolyse von 37b zwei verschiedene Produkte liefern, nämlich Triazolium-thiolate 2b und Thiadiazolon-hydrazone 4b. Diese Erwartungen wurden auch bestätigt. Schema 60 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 58 enthält die Ergebnisse dazu.

Schema 60: Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b

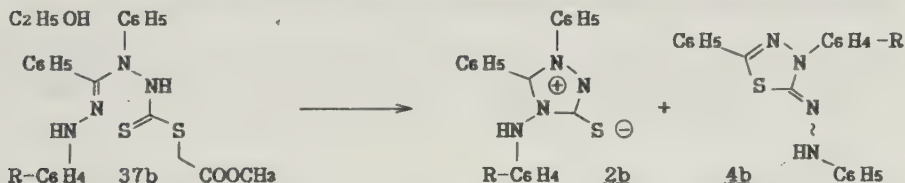


Tabelle 58 : Ergebnisse zu Schema 60

R	Lös.m.	T	Ausbeute		Ausbeute	
p-CH ₃	-	100 °C	<u>2bb</u>	45 %	<u>4bb</u>	21 %
p-CH ₃	C ₂ H ₅ OH	Δ	<u>2bb</u>	70 %	<u>4bb</u>	6 %
p-CH ₃	CH ₃ CN	Δ	<u>2bb</u>	67 %	<u>4bb</u>	15 %
p-CH ₃	DMSO-d ₆	85 °	<u>2bb</u>	>>	<u>4bb</u>	
p-CH ₃	C ₆ H ₆	Δ	<u>2bb</u>	-	<u>4bb</u>	85 %
p-CH ₃ O	-	90 °C	<u>2bf</u>	54 %	<u>4bf</u>	11 %
p-CH ₃ O	C ₂ H ₅ OH	Δ	<u>2bf</u>	56 %	<u>4bf</u>	-
p-CH ₃ O	CH ₃ CN	Δ	<u>2bf</u>	52 %	<u>4bf</u>	-
p-CH ₃ O	DMSO-d ₆	85 °C	<u>2bf</u>	>>	<u>4bf</u>	
p-CH ₃ O	C ₆ H ₆	Δ	<u>2bf</u>	21 %	<u>4bf</u>	24 %

Die Thermolysen in DMSO- d_6 wurden ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt; in beiden Fällen liefert das gebildete Mesoion 2b wesentlich intensivere Resonanz-Signale als das Produkt 4b. Der Mechanismus der Cyclisierung von 37b ist sicher mit demjenigen von 8a-c identisch, wobei aus 8a-c bevorzugt die Thiadiazol-Abkömmlinge 4 entstehen, aus 37b aber mesoionische Arylamino-triazoliumthiolate 2b. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in unterschiedlichen Stabilitäten der Konformeren A und B. Siehe hierzu Schema 33 und 34, Seite 50 und 52, sowie die Aussagen von Seite 53.

Wenn die Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8a-c und 37b identisches Verhalten zeigen, dann sollte in 37b mittels Triethylamin eine Konfigurationsänderung induziert werden können, wie dies bereits bei 8a-c beobachtet wurde. Siehe hierzu Schema 19 von Seite 34. 37bb und 37bf wurden unter Zusatz von zwei Äquivalenten Triethylamin ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen, im Anschluß daran 45 Minuten bei 85°C gehalten und erneut zur Spektrenaufzeichnung gegeben. In Gegenwart von Triethylamin lief bei Raumtemperatur die erwartete Konfigurationsänderung ab, so daß die anschließende Thermolyse Dihydro-tetrazinthione 3b ergab. Schema 61 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 59 enthält die ^{13}C -NMR-Daten dazu.

Schema 61 : Deprotonierung, Konfigurationsänderung und Cyclisierung der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b in DMSO- d_6

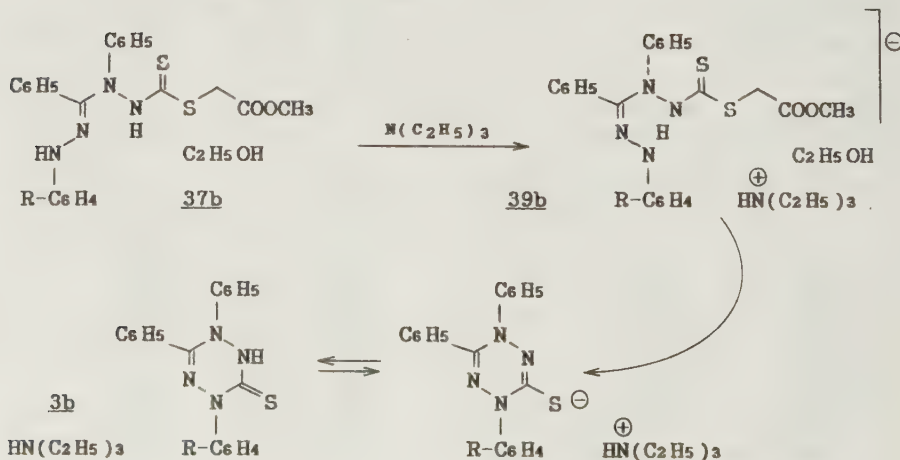
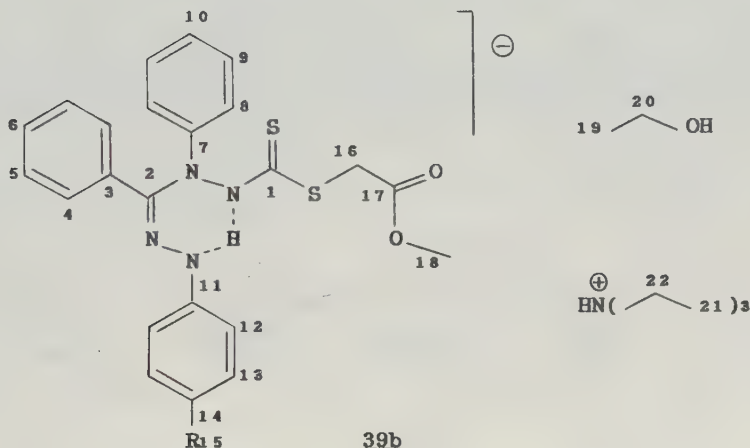


Tabelle 59 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester **39b** in DMSO- d_6



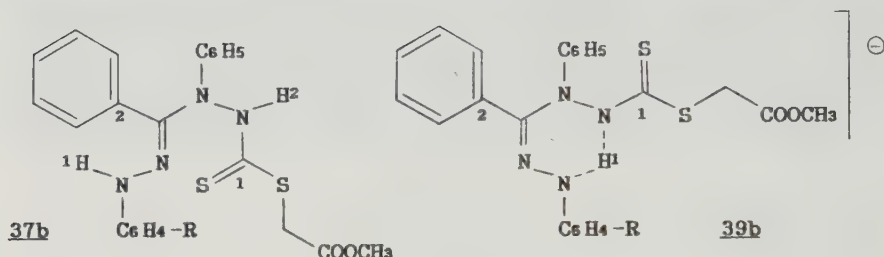
R	CH ₃ 39bb	OCH ₃ 39bf
C-1	184.6	184.4
C-2	134.7	134.8
C-3	138.0	137.7
C-4	127.0	126.9
C-5	127.5	127.5
C-6	127.0	126.9
C-7	145.5	145.5

R	CH ₃ 39bb	OCH ₃ 39bf
C-8	112.8*	112.8
C-9	128.2	128.2
C-10	117.2	117.2
C-11	143.2	139.6
C-12	112.6*	113.5*
C-13	129.3	114.5*
C-14	127.2	152.7
C-15	20.3	55.3

R	CH ₃ 39bb	OCH ₃ 39bf
C-16	35.2	35.2
C-17	170.4	170.5
C-18	51.6	51.6
C-19	18.5	18.5
C-20	56.1	56.1
C-21	10.2	10.1
C-22	45.9	45.9

Die Konfigurationsänderung der Hydrazon-Gruppe beim Übergang von **37b** nach **39b** ergibt sich auch hier aus der Tieffeld-Verschiebung der Resonanz des α -Kohlenstoffs (C-3) ^{18,26-30}, die Deprotonierung ist aus den ^1H -NMR-Spektren ersichtlich ^{17,34}, sowie aus der Hochfeld-Verschiebung des Thiocarbonyl-Signals ^{14,15}. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese entscheidenden Resonanz-Signale von **37b** und **39b** in Tabelle 60, Seite 94, einander gegenübergestellt.

Tabelle 60 : Vergleich der NMR-Daten von 37b und 39b in DMSO-d₆



R	p-CH ₃ <u>37bb</u>	p-CH ₃ O <u>37bf</u>	p-CH ₃ <u>39bb</u>	p-CH ₃ O <u>39bf</u>
C-1	201.4 199.3	201.4 199.3	184.6	184.4
C-2	132.8	132.8	138.0	137.7
H-1	9.60 8.77	9.47 8.67	10.77	11.00
H-2	?	?	-	-

Die chemischen Verschiebungen der Thioamid-Wasserstoffe (H-2) von 37b wurden nicht bestimmt, doch liegen sie sicher, wie diejenigen der analogen Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8bb und 8bf, im Bereich zwischen 11.9 und 12.2 ppm. Siehe Tabelle 23 von Seite 36.

In Einklang mit der Konfiguration von 38b stehen dessen Cyclisierungsprodukte. Bei der spektroskopisch verfolgten Thermolyse von Schema 61 (Seite 92) wurden, wie schon bei den analogen Verbindungen 28, Dihydro-tetrazinthione 3b gebildet. Siehe hierzu auch Schema 23 von Seite 39.

3.3.2. 4-Methyl-5-phenyl-bromid 1dc

Trotz intensiver Bemühungen konnten auch bei der Reaktion des 4-Methyl-Abkömmlings 1dc mit Arylhydrazinen keine Zwischenstufen isoliert werden, sondern nur bereits cyclisierte Produkte. Schema 62 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 61 die Ergebnisse.

Schema 62 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1dc mit Arylhydrazinen

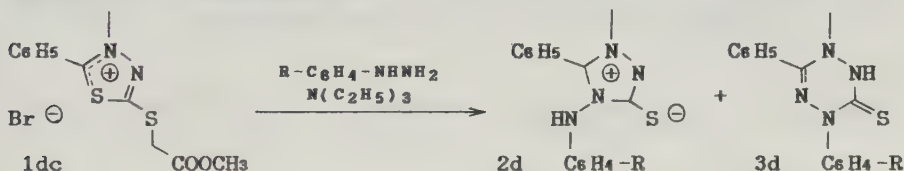


Tabelle 61 :

Ergebnisse zu Schema 62

m : Äquivalente Arylhydrazin
n : Äquivalente Triethylamin

R	m	n	T	Ausbeute	Ausbeute
H	2.2	-	Δ	<u>2da</u> 71 %	<u>3da</u> 1 %
H	3.3	-	Δ	<u>2da</u> 67 %	<u>3da</u> -
H	4.4	-	Δ	<u>2da</u> 67 %	<u>3da</u> -
H	1.1	1.1	R.T.	<u>2da</u> 78 %	<u>3da</u> -
H	1.1	1.1	Δ	<u>2da</u> 78 %	<u>3da</u> -
H	1.1	2.2	Δ	<u>2da</u> 41 %	<u>3da</u> -
H	1.1	3.3	Δ	<u>2da</u> 32 %	<u>3da</u> -
p-CH ₃	2.5	-	R.T.	<u>2db</u> 46 %	<u>3db</u> 8 %

Wie bei den Reaktionen des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db aus Kapitel 3.2.2., wird auch hier kein Thiadiazolon-hydrizon 4d gebildet, doch entstehen im Gegensatz zu 1db nur geringe Mengen des Dihydro-tetrazinithions 3d. Die Reaktion läuft sicher, wie bereits in Kapitel 3.2.2. nachgewiesen wurde, über einen Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäure-ester (siehe hierzu Schema 55 von Seite 84); auf die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung wurde verzichtet.

3.4. REAKTIONEN DER 4-ARYLAMINO-1.2.4-TRIAZOLIUM-3-THIOLATE

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche mesoionische 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 2 isoliert, die dann mittels Mesitonitriloxid ⁷⁻¹¹, in die entsprechenden Sauerstoff-Verbindungen 17 überführt wurden. Man erhielt so eine Reihe analoger Verbindungen, die, im Hinblick auf künftige "Struktur-Probleme", ¹³C-NMR-spektroskopisch registriert wurden. Vergleiche hierzu die Aussagen von Seite 7 und 8. Schema 63 zeigt den Reaktionsverlauf, Tabelle 62 die Ergebnisse. Die ¹³C-NMR-Daten der Produkte 17 sind im Kapitel 3.5.1. zu finden, zusammen mit denjenigen der Edukte 2.

Schema 63 : Reaktion des 4-Arylamino-1.2.4-triazoliumthiolats 2 mit Mesitonitriloxid (ArCNO)

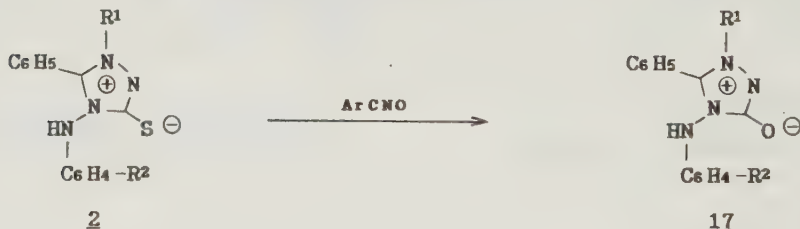


Tabelle 62 : Ergebnisse zu Schema 63

R ¹	R ²	Formel	Ausbeute	
C ₆ H ₅	H	<u>2ba</u>	<u>17ba</u>	92 %
C ₆ H ₅	p-CH ₃	<u>2bb</u>	<u>17bb</u>	87 %
C ₆ H ₅	p-Cl	<u>2bc</u>	<u>17bc</u>	95 %
C ₆ H ₅	m-Cl	<u>2bd</u>	<u>17bd</u>	94 %
C ₆ H ₅	o-Cl	<u>2be</u>	<u>17be</u>	94 %
C ₆ H ₅	p-CH ₃ O	<u>2bf</u>	<u>17bf</u>	97 %
C ₆ H ₅	p-NO ₂	<u>2bg</u>	<u>17bg</u>	87 %
CH ₃	H	<u>2da</u>	<u>17da</u>	94 %
CH ₃	p-CH ₃	<u>2db</u>	<u>17db</u>	91 %
CH ₃	p-NO ₂	<u>2dg</u>	<u>17dg</u>	94 %

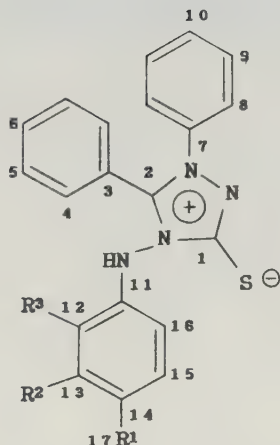
3.5. ¹³C-NMR-DATEN DER PRODUKTE

3.5.1. 4-Amino-1.2.4-triazole

Tabelle 63 :

¹³C-Verschiebungen δ [ppm]
der 4-Arylamino-1.2.4-Tri-
azolium-3-thiolate **2b** in
DMSO-d₆

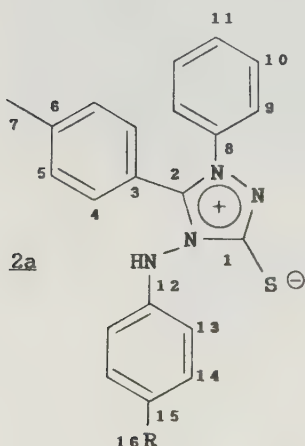
2b



R ¹ R ² R ³	H H H 2ba	CH ₃ H H 2bb	Cl H H 2bc	H Cl H 2bd	H H Cl 2be	CH ₃ O H H 2bf	NO ₂ H H 2bg
C-1	169.3	169.3	169.1	169.1	169.3	169.2	169.0
C-2	149.1	149.1	149.2	149.2	149.2	148.9	149.2
C-3	121.1	121.2	121.0	121.1	120.9	121.2	120.9
C-4	129.8	129.8	129.8	129.8	129.8	129.9	129.8
C-5	128.6*	128.5	128.5	128.6	128.6	128.5	128.7
C-6	131.8	131.8	131.9	131.9	132.0	131.8	132.1
C-7	136.1	136.1	136.1	136.1	135.9	136.1	136.0
C-8	125.4	125.5	125.4	125.4	125.3	125.5	125.4*
C-9	129.1	129.1*	129.1	129.1	129.2	129.1	129.2
C-10	129.8	129.8	129.8	129.8	129.8	129.6	129.8
C-11	145.6	143.3	144.7	147.3	141.1	139.2	151.7
C-12	113.4	113.5	115.2	113.2	118.0	115.1*	112.9
C-13	128.5*	129.2*	128.5	133.5	129.2	114.0*	125.2*
C-14	120.4	129.1	124.2	120.2	121.6	153.8	140.3
C-15	128.5*	129.2*	128.5	130.2	127.5	114.0*	125.2*
C-16	113.4	113.5	115.2	112.1	114.8	115.1*	112.9
C-17	-	20.0	-	-	-	55.1	-

Tabelle 64 :

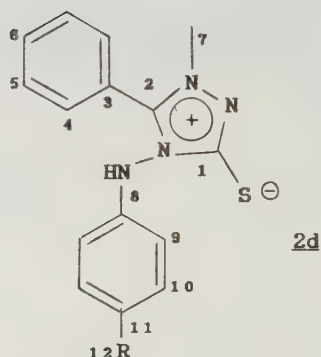
^{13}C -Verschiebungen δ [ppm]
der 4-Arylamino-1.2.4-tri-
azolium-3-thiolate 2a in
DMSO- d_6



R	H <u>2aa</u>	CH ₃ <u>2ab</u>
C-1	169.2	169.2
C-2	149.2	149.2
C-3	118.1	118.2
C-4	129.6	129.7
C-5	129.1	129.2
C-6	142.1	142.1
C-7	20.9	20.9
C-8	136.2	136.2
C-9	125.5	125.5
C-10	129.1	129.2
C-11	129.6	129.7
C-12	145.7	143.2
C-13	113.3	113.4
C-14	128.6	129.2
C-15	120.4	129.2
C-16	-	20.1

Tabelle 65 :

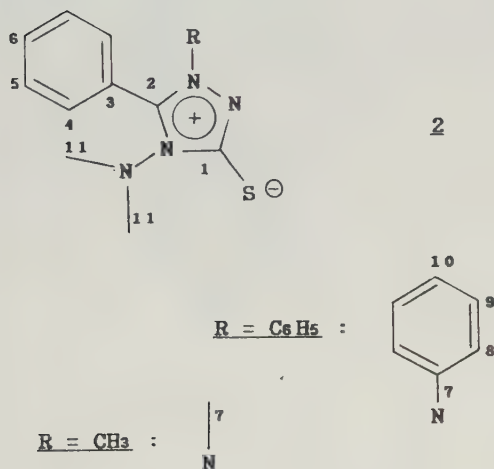
^{13}C -Verschiebungen δ [ppm]
der 4-Arylamino-1.2.4-tri-
azolium-3-thiolate 2d in
DMSO- d_6



R	H <u>2da</u>	CH ₃ <u>2db</u>	Cl <u>2dc</u>	NO ₂ <u>2dg</u>
C-1	168.9	168.9	168.7	168.6
C-2	148.5	148.4	148.6	148.7
C-3	120.8	120.9	120.6	120.4
C-4	129.6	129.6	129.5	129.5
C-5	128.7*	128.7	128.8	128.9
C-6	131.9	131.8	132.0	132.2
C-7	37.8	37.8	37.8	38.0
C-8	145.8	143.4	144.8	151.7
C-9	113.1	113.2	114.8	112.6
C-10	128.6*	129.0	128.4	125.3
C-11	120.2	129.0	123.9	140.2
C-12	-	20.0	-	-

Tabelle 66 :

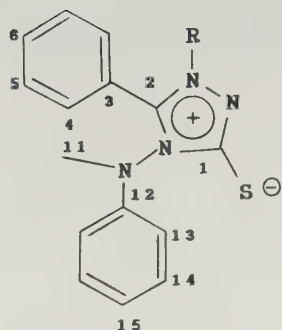
^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der
4-Dimethylamino-1.2.4-triazol-
ium-3-thiolate **2** in DMSO- d_6



R	C_6H_5 <u>2bh</u>	CH_3 <u>2dh</u>
C-1	166.3	166.3
C-2	148.9	148.4
C-3	122.0	121.6
C-4	130.1	130.0
C-5	128.3	128.9
C-6	131.3	131.7
C-7	136.0	37.3
C-8	125.2	-
C-9	129.1	-
C-10	129.4	-
C-11	42.7	42.9

Tabelle 67 :

^{13}C -Verschiebungen δ [ppm]
der 4-Methylphenylamino-
1.2.4-triazolium-3-thiola-
te **2** in DMSO- d_6

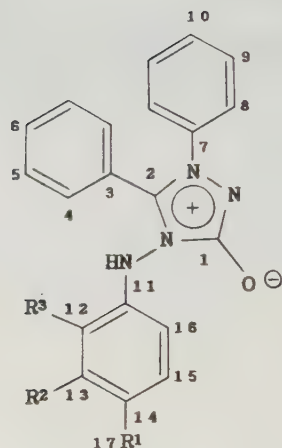


R	C_6H_5 <u>2bi</u>	CH_3 <u>2di</u>
C-1	167.6	167.3
C-2	149.6	148.9
C-3	121.3	120.8
C-4	129.6	129.4
C-5	128.7*	128.7*
C-6	131.8	132.0
C-7	136.1	37.7
C-8	125.3	-
C-9	129.1	-
C-10	129.6	-
C-11	39.0	39.1
C-12	146.7	146.8
C-13	112.9	112.7
C-14	128.6*	128.8*
C-15	119.8	119.7

Tabelle 68 :

^{13}C -Verschiebungen δ [ppm]
der 4-Arylamino-1.2.4-tri-
azolium-3-olate 17b in
DMSO- d_6

17b



R ¹	H	CH ₃	Cl	H	H	CH ₃ O	NO ₂
R ²	H	H	H	Cl	H	H	H
R ³	H	H	H	H	Cl	H	H
	17ba	17bb	17bc	17bd	17be	17bf	17bg
C-1	157.2	157.0	156.8	156.8	156.8	157.2	156.4
C-2	144.9	144.7	144.6	144.7	144.7	144.7	144.4
C-3	122.2	122.0	121.9	121.9	121.8	122.1	121.6
C-4	129.8	129.6	129.6	129.6	129.6	129.7	129.6
C-5	128.7	128.5	128.5	128.6	128.6	128.5	128.7
C-6	131.5	131.3	131.4	131.4	131.5	131.3	131.6
C-7	137.0	136.8	136.8	136.8	136.7	136.9	136.7
C-8	125.5	125.2	125.2	125.2	125.2	125.3	125.2*
C-9	129.1*	129.0*	129.0	129.0	129.1	129.0	129.0
C-10	129.2	129.2	129.0	129.0	129.1	129.0	129.2
C-11	146.6	144.1	145.4	148.0	142.0	140.1	152.2
C-12	113.0	112.9	114.5	112.5*	117.5	114.3	112.3
C-13	129.2*	129.2*	128.5	133.7	129.3	114.3	125.5*
C-14	120.5	129.0	123.9	120.0	121.1	153.7	140.1
C-15	129.2*	129.2*	128.5	130.5	127.8	114.3	125.5*
C-16	113.0	112.9	114.5	111.6*	113.9	114.3	112.3
C-17	-	20.0	-	-	-	55.2	-

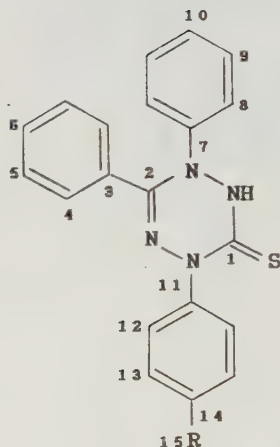
3.5.2. 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine

Tabelle 71 :

^{13}C -Verschiebungen δ [ppm]
der 1.4-Dihydro-1.2.4.5-
tetrazin-3-thione 3b in

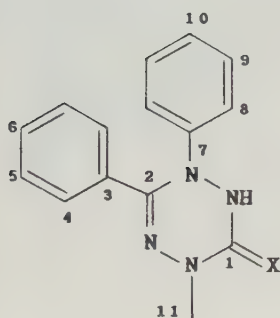
DMSO- d_6 : " D " und
CDCl $_3$: " C "

3b

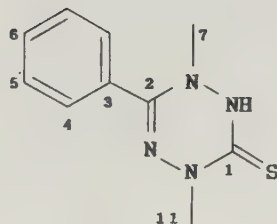


R	H ^D <u>3ba</u>	H ^C <u>3ba</u>	CH ₃ ^D <u>3bb</u>	CH ₃ ^C <u>3bb</u>	Cl ^C <u>3bc</u>	OCH ₃ ^D <u>3bf</u>	OCH ₃ ^C <u>3bf</u>
C-1	180.5	180.8	180.2	180.8	180.9	180.3	180.7
C-2	149.6	150.3	149.3	150.2	150.6	149.2	150.2
C-3	130.1	130.3	130.0	130.3	130.1	130.1	130.4
C-4	127.1	127.6	126.9	127.6	127.6	126.9	127.6
C-5	129.2*	128.9*	129.1*	128.8*	128.9*	129.1*	128.9*
C-6	131.6	131.5	131.4	131.4	131.6	131.4	131.4
C-7	145.6	145.5	145.5	145.6	145.3	145.5	145.6
C-8	118.2	118.6	118.0	118.6	118.5	118.1	118.5
C-9	129.5*	129.4*	129.3*	129.3*	129.4*	129.3*	129.3*
C-10	124.6	124.7	124.4	124.7	124.9	124.4	124.7
C-11	142.0	141.8	139.4	139.4	140.3	134.9	134.9
C-12	126.4	126.5	126.2	126.3	127.6	127.8	127.8
C-13	128.5	128.6	128.9	129.3	128.8	113.6	114.0
C-14	127.3	127.8	136.6	137.8	133.4	158.2	159.0
C-15	-	-	20.5	21.2	-	55.2	55.5

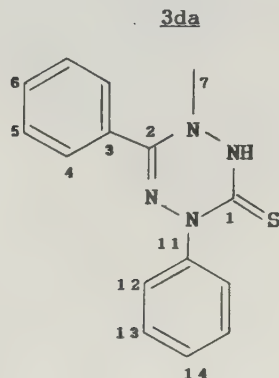
Tabelle 72 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione 3 und -3-one 18 in DMSO- d_6



X = S : 3bi
X = O : 18bi



3di

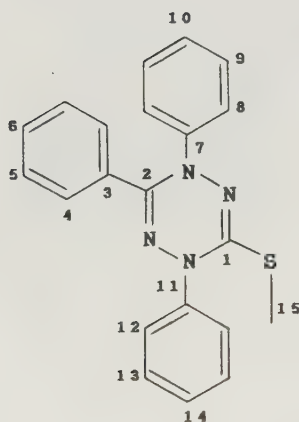


3da

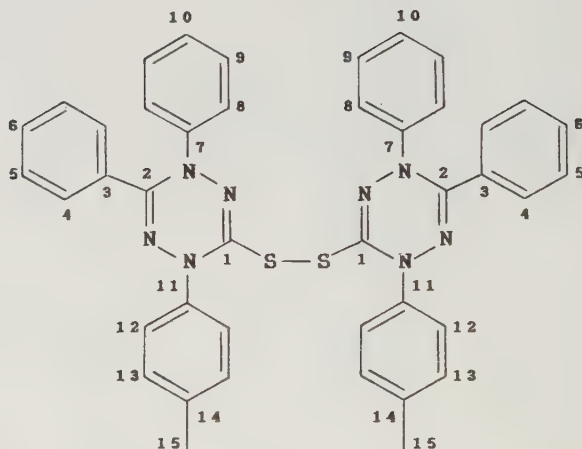
	<u>18bi</u>	<u>3bi</u>	<u>3di</u>	<u>3da</u>
C-1	157.5	180.2	178.3	178.8
C-2	146.3*	148.5	151.8	152.5
C-3	131.1	130.7	129.5	129.2
C-4	126.6	126.9	126.7	126.9*
C-5	128.8	128.8*	128.8	128.9
C-6	130.2	130.9	131.1	131.3
C-7	146.1*	146.1	41.5*	41.8

	<u>18bi</u>	<u>3bi</u>	<u>3di</u>	<u>3da</u>
C-8	117.2	117.6	-	-
C-9	128.8	128.9*	-	-
C-10	123.1	123.8	-	-
C-11	36.4	40.8	40.5*	142.3
C-12	-	-	-	126.6*
C-13	-	-	-	128.2
C-14	-	-	-	126.9

Tabelle 73 : ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] in $\text{DMSO}-d_6$ " D " und CDCl_3 " C "



6ba



30bb

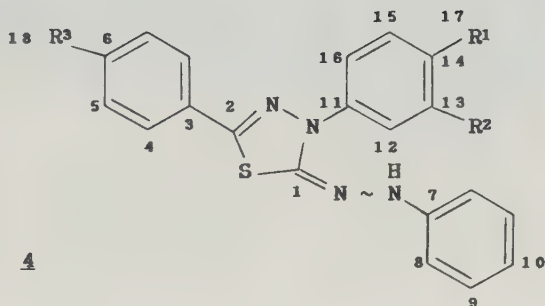
	<u>6ba</u> D	<u>30bb</u> C
C-1	155.1	150.4°
C-2	148.9	149.7°
C-3	129.6	129.5
C-4	129.0*	129.5*
C-5	128.5*	129.3*
C-6	129.8	129.8
C-7	141.5°	139.0
C-8	118.5	118.9

	<u>6ba</u> D	<u>30bb</u> C
C-9	128.4*	128.2*
C-10	122.8	122.8
C-11	141.1°	139.0
C-12	124.0	123.6
C-13	128.2*	128.0*
C-14	126.6	136.5
C-15	14.8	21.0

3.5.3. 1.3.4-Thiadiazol-2-on-hydrazone

Tabelle 74 :

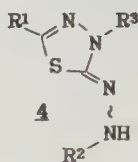
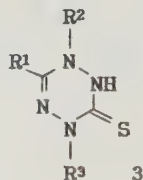
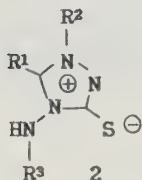
¹³C-Verschiebungen
δ [ppm] der 1.3.4-
Thiadiazol-2-on-
hydrazone **4** in
DMSO-d₆



R ¹ R ² R ³	H H CH ₃ 4aa	CH ₃ H CH ₃ 4ab	Cl H CH ₃ 4ac	H H H 4ba	CH ₃ H H 4bb	Cl H H 4bc	H Cl H 4bd
C-1	157.6	157.7	156.8	157.7	157.5	156.7	156.8
C-2	147.3	146.9	147.7	147.2	146.9	147.7	147.9
C-3	127.1	127.1	126.8	129.7	129.8	129.5	129.4
C-4	125.8	125.7	125.9	125.9	125.8	126.0	126.1
C-5	129.7	129.6	129.7	129.2	129.2	129.2	129.2
C-6	140.6	140.5	140.9	130.7	130.5	130.8	130.9
C-7	148.3	148.2	147.9	148.1	148.1	148.0	147.9
C-8	113.6	113.5	113.5	113.6	113.5	113.6	113.5
C-9	128.7	128.6	128.6	128.6	128.6	128.7	128.7
C-10	119.2	119.1	119.2	119.2	119.2	119.3	119.3
C-11	139.9	137.4	138.5	139.7	137.3	138.5	140.8
C-12	120.2	120.3	121.4	120.4	120.5	121.5	119.3
C-13	128.7	129.1	128.6	128.8	129.2	128.7	133.2
C-14	125.0	134.3	128.6	125.2	134.6	128.9	124.6
C-15	128.7	129.1	128.6	128.8	129.2	128.7	130.4
C-16	120.2	120.3	121.4	120.4	120.5	121.5	118.2
C-17	-	20.4	-	-	20.4	-	-
C-18	21.0	20.9	20.9	-	-	-	-

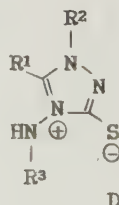
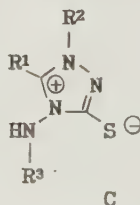
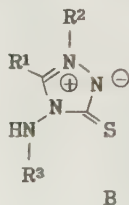
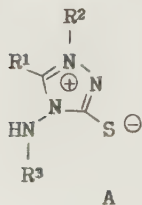
3.5.4. Interpretation

Wie in Kapitel 1. schon eingehend erläutert wurde, liegt das Ziel der umfangreichen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in einer bequemen Identifizierung der isomeren Produkte 2, 3 und 4. Von großem Interesse ist dabei der Einfluß des mesoionischen Charakters von Verbindung 2 auf die Resonanz der Thiocarbonyl-Gruppe, im Vergleich zum Isomeren 3.



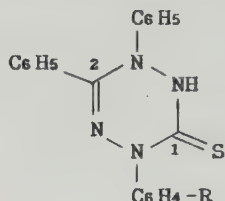
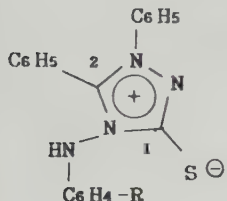
Die Schreibweise des Mesoions 2 soll verdeutlichen, daß es keine formalladungsfreie mesomere Grenzstruktur gibt, daß die positive Ladung im Heterocyclus delokalisiert ist und daß die negative Ladung überwiegend vom exocyclischen Schwefel übernommen wird ³⁹⁻⁴¹. Schema 64 zeigt einige Resonanzstrukturen.

Schema 64 : Mesomere Grenzstrukturen des Mesoions 2



Vergleicht man nun die Resonanzen der Thiocarbonyl-Kohlenstoffe in Verbindung 2 und 3, siehe Tabelle 63 bis 67, Seite 97 bis 99, sowie Tabelle 71 und 72, Seite 102 und 103, so erkennt man in 2 eine ausgeprägte Hochfeld-Verschiebung von circa 10 ppm, die sicher durch die negative Ladung am Schwefel verursacht wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Resonanz-Signale von 2b und 3b in Tabelle 75 einander gegenübergestellt.

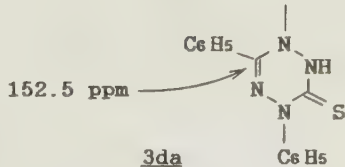
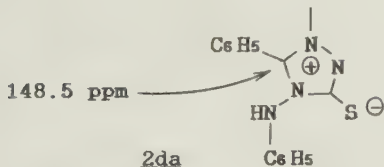
Tabelle 75 : Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Heterocyclen-Kohlenstoffe von **2b** und **3b** in $\text{DMSO}-d_6$



R	H 2ba	CH ₃ 2bb	OCH ₃ 2bf	H 3ba	CH ₃ 3bb	OCH ₃ 3bf
C-1	169.3	169.3	169.2	180.5	180.2	180.3
C-2	149.1	149.1	148.9	149.6	149.3	149.2

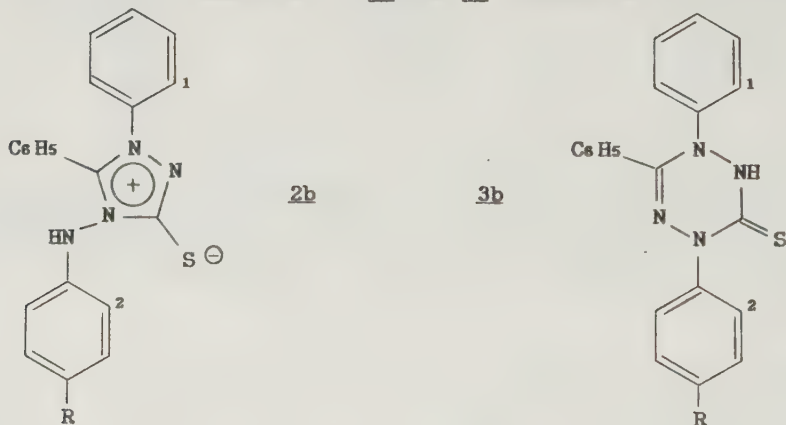
Da die Resonanz-Signale der Thiocarbonyl-Gruppe aller registrierten Verbindungen **2** in dem engen Bereich zwischen 166.3 und 169.3 ppm liegen, diejenigen von Verbindung **3**, unabhängig vom Lösungsmittel, aber zwischen 178.3 und 180.9 ppm, ist allein durch Kenntnis dieses einen Signals eine sichere Unterscheidung der Isomeren **2** und **3** möglich.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß die Resonanz-Signale des zweiten Ring-Kohlenstoffs (C-2) in den isomeren Verbindungen **2** und **3** identisch sind, d.h. die partielle positive Ladung in **2**, "verursacht" durch den mesoionischen Charakter, hat keinen Einfluß auf diese chemische Verschiebung. Im Fall der Verbindungen **2d** und **3d**, siehe hierzu die Tabellen 65 bis 67 und 72, ist dieser Kohlenstoff im Mesoion **2d** sogar stärker abgeschirmt als in **3d**, trotz positiver Partialladung !



Ein weiterer Unterschied der Elektronenverteilung von 2 und 3 zeigt sich in den Aryl-Liganden der Stickstoff-Atome. Im Dihydro-tetrazin^{thion} 3 sind diese beiden Stickstoffe am Aufbau des Heterocycl^{us} beteiligt, eine Vielzahl von mesomeren Grenzstrukturen läßt sich konstruieren. Die freien Elektronenpaare sind also teilweise im Heterocycl^{us} lokalisiert und nicht im Phenyl-Ring, und somit zeigen diese Phenyl-Reste auch keine so ausgeprägte "Anilin-Mesomerie" wie diejenigen der 4-Amino-Gruppe des Mesoions 2. Ein Maß für diese "Anilin-Mesomerie" ist vorallem die Hochfeld-Verschiebung der o-Kohlenstoffe ¹⁶⁻¹⁸. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Resonanz-Signale der N-Aryl-Liganden von 2b und 3b in Tabelle 76 einander gegenübergestellt.

Tabelle 76 : Vergleich der ¹³C-Verschiebungen δ [ppm] der o-Kohlenstoffe von 2b und 3b in DMSO-d₆



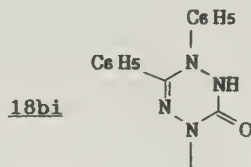
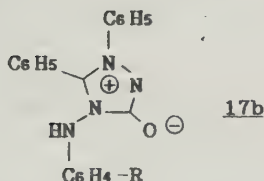
R	H <u>2ba</u>	H <u>3ba</u>	CH ₃ <u>2bb</u>	CH ₃ <u>3bb</u>	OCH ₃ <u>2bf</u>	OCH ₃ <u>3bf</u>
C-1	125.4	118.2	125.5	118.0	125.5	118.1
C-2	113.3	126.4	113.5	126.2	115.1 oder 114.0	127.8

Aus Tabelle 76 geht nun hervor, daß im Falle des Mesoions 2 die mesomere Grenzstruktur A aus Schema 64, Seite 106, den entschei-

denden Beitrag zum Grundzustand liefert, d.h. die positive Ladung ist wesentlich stärker am Stickstoff in 1-Position lokalisiert.

Wie am Beispiel der Verbindungen 2 und 3 bereits gezeigt wurde, verursacht der mesoionische Charakter in 2, verglichen mit dem Isomeren 3, eine Hochfeld-Verschiebung der Thiocarbonyl-Resonanz von circa 10 ppm. Auf Grund dieser Erkenntnisse war zu erwarten, daß die analogen Sauerstoff-Verbindungen 17 und 18 ein entsprechendes Verhalten zeigen. Es sollte also die Carbonyl-Resonanz im Mesoion 17, verglichen mit 18, bei höherem Feld erscheinen. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von 17, siehe Tabelle 68 und 69, Seite 100 und 101, mit 18bi, siehe Tabelle 72, Seite 103, zeigt aber nun, daß der mesoionische Charakter keinen Einfluß auf die Carbonyl-Resonanz ausübt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Resonanz-Signale in Tabelle 77 einander gegenübergestellt.

Tabelle 77 : Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] der Carbonyl-Kohlenstoffe in DMSO- d_6



R	H 17ba	p-CH ₃ 17bb	p-Cl 17bc	p-CH ₃ O 17bf	p-NO ₂ 17bg	- 18bi
C=O	157.2	157.0	156.8	157.2	156.4	157.5

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. ALLGEMEINES

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker WP 80 DS/ASPECT 2000 Spektrometer angefertigt, dessen Magnet eine Feldstärke von 18.8 kGauss besitzt. Dies entspricht bei der Aufnahme von ^{13}C -Kernresonanzspektren einer Meßfrequenz von 20.151 MHz. Die Feld/Frequenzstabilisierung erfolgt durch einen internen Deuterium-Lock; es wurden deshalb reine deuterierte Lösungsmittel verwendet. Alle Signale sind in δ -Werten der ppm-Skala angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan ($\delta_{\text{TMS}} = 0.0$) als interner Standard. Um minimale Registrierzeiten zu erreichen, wurden die Konzentrationen der Lösungen maximal gehalten, sind also, auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten der Substanzen, von Fall zu Fall verschieden. Dieser Einfluß auf die chemischen Verschiebungen wurde vernachlässigt.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte, auch der verschiedenen Fraktionen der einzelnen Umsetzungen, erfolgte ausnahmslos mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Die meisten der fraglichen Reaktionsprodukte waren im Arbeitskreis bereits bekannt, so daß der IR-Vergleich keine Schwierigkeiten bereitete. Ein Reaktionsprodukt wurde als "rein" angesehen, wenn dessen IR-Spektrum keine Fremdbanden zeigte. Der Einfluß auf die Ausbeute von geringfügigen Verunreinigungen, die sich im Schwingungsspektrum nicht bemerkbar machen, wurde vernachlässigt. Zunächst noch unbekannte Einzelverbindungen wurden in gesonderten Experimenten hergestellt und mittels Elementaranalyse und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, unter Verwendung der analysereinen Präparate, charakterisiert.

4.2. DARSTELLUNG DER EDUKTE

4.2.1. THIOHYDRAZIDE 19

4-Methyl-thiobenzoessäure-(1-phenyl)-hydrazid (19a) 38

1-Phenyl-thiobenzhydrazid (19b) 21

1-(p-Methoxyphenyl)-thiobenzhydrazid (19c) 4

1-Methyl-thiobenzhydrazid (19d) 49, 62, 63

4.2.2. Mesoionische 1.3.4-THIADIAZOLIUM-2-THIOLATE 20

4-Phenyl-5-(p-tolyl)-1.3.4-thiadiazolium-2-thiolat (20a)

5.533 g (22.8 mmol) 4-Methyl-thiobenzoessäure-(1-phenyl)-hydrazid (19a) wurden 7 Tage in einer Mischung aus 34.5 ml Acetonitril, 21.0 ml Schwefelkohlenstoff (347.8 mmol) und 7 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt und mit Methanol gewaschen: 5.690 g (88 %) orange Kristalle. Nach dem Einengen der Mutterlauge konnten noch 269 mg (4 %) von 20a isoliert werden. Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid / Methanol) zersetzte sich bei 242 - 243 °C.

Analyse (MW-A-31) :

C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S ₂	Ber.:	63.35 % C	4.25 % H	9.85 % N	22.55 % S
284.4	Gef.:	63.64 % C	4.11 % H	9.95 % N	22.60 % S

4.5-Diphenyl-1.3.4-thiadiazolium-2-thiolat (20b) 2

4-Methoxyphenyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazolium-2-thiolat (20c) 4

4-Methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazolium-2-thiolat (20d) 21, 64

4.2.3. 2-ALKYLTHIO-1.3.4-THIADIAZOLIUM-HALOGENIDE 1

2-Methylthio-4-phenyl-5-(p-tolyl)-1.3.4-thiadiazoliumiodid (1aa)

5.000 g (17.6 mmol) Produkt 20a wurden mit 2.5 ml (40.1 mmol) Methyljodid in 60 ml Essigester 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Absaugen und Waschen mit Essigester wurde analysenreines Produkt erhalten : 7.231 g (96 %) gelbe Kristalle. Zersetzungspunkt der Analysenprobe : 162 - 164 °C.

Analyse (MW-A-34) :

C ₁₆ H ₁₅ IN ₂ S ₂	Ber.:	45.08 % C	3.55 % H	6.57 % N	15.04 % S
426.3	Gef.:	45.05 % C	3.51 % H	6.47 % N	15.07 % S

2-Methylthio-4.5-diphenyl-1.3.4-thiadiazoliumiodid (1ba) ^{3,42}

2-(Carboxymethylthio)-4.5.-diphenyl-1.3.4-thiadiazoliumbromid (1bb) ⁶

2-(Methoxycarbonylmethylthio)-4.5-diphenyl-1.3.4-thiadiazoliumbromid (1bc)

1.352 g Produkt 20b (5.0 mmol) wurden eine Stunde in 20 ml Methylenchlorid unter Rückfluß gekocht, mit 0.5 ml (5.5 mmol) Methylbromacetat versetzt und 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das hellgelbe Produkt wurde abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen : 1.803 g (85 %). Das Analysenpräparat (aus Acetonitril) zersetzte sich bei 179 - 179.5 °C.

Analyse (MW-A-6) :

C ₁₇ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ S ₂	Ber.:	48.23 % C	3.57 % H	6.62 % N	15.15 % S
423.4	Gef.:	48.70 % C	3.70 % H	6.47 % N	15.30 % S

4-(p-Methoxyphenyl)-2-methylthio-5-phenyl-1.3.4-thiadiazoliumiodid (1ca) ⁴

4-Methyl-2-methylthio-5-phenyl-1.3.4-thiadiazolium-iodid (1da) ³

2-(Carboxymethylthio)-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazoliumbromid (ldb)

1.042 g Produkt 20d (5.0 mmol) wurden eine Stunde in 20 ml Methylenchlorid unter Rückfluß gekocht, mit 764 mg (5.5 mmol) Bromessigsäure versetzt und 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das hellgelbe Produkt wurde abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen : 1.477 g (85 %). Nach dem Einengen der Mutterlauge konnten noch 191 mg (11 %) vom Produkt ldb isoliert werden. Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid) zersetzte sich bei 216 - 217 °C.

Analyse (MW-A-19) :

$C_{11}H_{11}BrN_2O_2S_2$	Ber.:	38.05 % C	3.19 % H	8.07 % N	18.47 % S
347.3	Gef.:	38.11 % C	3.27 % H	7.94 % N	18.56 % S

2-(Methoxycarbonylmethylthio)-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazoliumbromid (ldc)

5.351 g Produkt 20d (25.7 mmol) wurden eine Stunde in 95 ml Methylenchlorid unter Rückfluß gekocht, mit 2.8 ml (29.9 mmol) Methylbromacetat versetzt und 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das hellgelbe Produkt wurde abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen : 5.851 g (63 %). Nach dem Einengen der Mutterlauge konnten aus Isopropanol/Diethylether noch 2.912 g (31 %) vom Produkt ldc isoliert werden. Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid) zersetzte sich bei 147 -148.5 °C.

Analyse (MW-A-27) :

$C_{12}H_{13}BrN_2O_2S_2$	Ber.:	39.89 % C	3.63 % H	7.75 % N	17.75 % S
361.3	Gef.:	40.06 % C	3.91 % H	7.56 % N	17.83 % S

4.3. REAKTIONEN DER 2-METHYLTHIO-1.3.4-THIADIAZOLIUMIODIDE 1

4.3.1. 2-METHYLTHIO-4.5-DIARYL-1.3.4-THIADIAZOLIUMIODIDE 1aa-ca

Tabelle 78 : Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäuremethylester 8^{2-4,6} (Schema 11, Tabelle 9, Seite 18)

Edukt	1aa	1aa	1aa	1ba	1ba
Einwaage	1.279 g 3.0 mmol	1.279 g 3.0 mmol	1.279 g 3.0 mmol	2.061 g 5.0 mmol	2.061 g 5.0 mmol
Ar-NHNH2	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	m-Cl-C ₆ H ₄	o-Cl-C ₆ H ₄
Einwaage	714 mg 6.6 mmol	806 mg 6.6 mmol	941 mg 6.6 mmol	1.568 g 11.0 mmol	1.568 g 11.0 mmol
Ethanol	12 ml	12 ml	12 ml	12 ml	12 ml
Ausbeute	1.137 g 93 %	1.023 g 81 %	1.032 g 78 %	2.096 g 98 %	2.079 g 97 %

Produkt	8aa	8ab	8ac	8bd	8be
Formel	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ S ₂	C ₂₃ H ₂₄ N ₄ S ₂	C ₂₂ H ₂₁ ClN ₄ S ₂	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₄ S ₂	
Mol. Gew.	406.6	420.6	441.0	427.0	427.0
Zers. T.	144-145°C	137-138°C	145-146°C	138-139°C	149-150°C
Analyse	MW-A-35	MW-A-39	MW-A-41	MW-A-02	MW-A-18
Cber	64.99 %	65.68 %	59.92 %	59.07 %	59.07 %
Cgef	65.23 %	65.48 %	59.79 %	59.13 %	58.72 %
Hber	5.45 %	5.75 %	4.80 %	4.49 %	4.49 %
Hgef	5.48 %	5.70 %	4.78 %	4.50 %	4.57 %
Nber	13.78 %	13.32 %	12.70 %	13.12 %	13.12 %
Ngef	13.55 %	13.13 %	12.70 %	12.95 %	12.85 %
Sber	15.77 %	15.25 %	14.54 %	15.02 %	15.02 %
Sgef	15.70 %	15.28 %	14.47 %	15.06 %	15.05 %

Die fein pulverisierten 4.5-Diaryliodide 1 wurden in Ethanol mit 2.2 Äquivalenten Arylhydrazin versetzt und 30 bis 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das analysenreine Produkt 8 (farblose, vergilbte Kristalle) wurde abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und das unlösliche Hydraziniumiodid mit Methylenchlorid abgetrennt. In den meisten Fällen konnte aus der Mutterlauge mittels Methanol noch etwas vom Reaktionsprodukt 8 isoliert werden. Tabelle 78 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse. Die Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8ba, 8bb, 8bc, 8bf, 8bg und 8ca waren schon bekannt und wurden nach Literatur ^{2-4,6} hergestellt.

Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8b in siedendem Ethanol und Isopropanol (Schema 12, Tabelle 16, Seite 28)

Die fein pulverisierten Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8b wurden mit dem Lösungsmittel versetzt, der Reaktionskolben in das auf circa 100 °C vorgeheizte Ölbad gegeben, die Suspension einige Zeit unter Rückfluß gekocht und das Produktgemisch 2b/4b bei Raumtemperatur abgesaugt. Nach dem Einengen der Mutterlauge konnte mit Methanol weiteres Produkt 4b oder Edukt 8b isoliert werden. Aus der Mischung 2b/4b wurde mittels Methylenchlorid/Diethylether das unlösliche Mesoion 2b nahezu quantitativ abgetrennt. Tabelle 79 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse, Tabelle 80 die Analysenwerte.

Tabelle 79 : Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8b in siedendem Ethanol und Isopropanol

Edukt	<u>8ba</u>	<u>8ba</u>	<u>8ba</u>	<u>8ba</u>	<u>8bb</u>
Einwaage	589 mg 1.5 mmol	589 mg 1.5 mmol	589 mg 1.5 mmol	589 mg 1.5 mmol	610 mg 1.5 mmol
unveränd. Edukt	101 mg 17 %	76 mg 13 %	- -	- -	75 mg 12 %
Lös.m.	EtOH 20 ml	EtOH 20 ml	EtOH 20 ml	i-PrOH 20 ml	EtOH 20 ml
Zeit	5 h	6 h	7 h	4 h	6 h
Produkt Ausbeute	<u>2ba</u> 68 mg 13 %	<u>2ba</u> 92 mg 18 %	<u>2ba</u> 100 mg 19 %	<u>2ba</u> 27 mg 5 %	<u>2bb</u> 123 mg 23 %
Produkt Ausbeute	<u>4ba</u> 275 mg 53 %	<u>4ba</u> 233 mg 45 %	<u>4ba</u> 258 mg 50 %	<u>4ba</u> 358 mg 69 %	<u>4bb</u> 174 mg 32 %

Fortsetzung von Tabelle 79 :

Edukt	<u>8bb</u>	<u>8bc</u>	<u>8bd</u>	<u>8bd</u>	<u>8be</u>
Einwaage	610 mg	640 mg	640 mg	640 mg	600 mg
unveränd. Edukt	1.5 mmol -	1.5 mmol -	1.5 mmol -	1.5 mmol 213 mg 33 %	1.4 mmol 316 mg 53 %
Lös.m.	i-PrOH 20 ml	EtOH 20 ml	EtOH 20 ml	i-PrOH 20 ml	EtOH 20 ml
Zeit	5 h	7 h	7 h	6 h	7 h
Produkt Ausbeute	<u>2bb</u> 63 mg 12 %	<u>2bc</u> 47 mg 8 %	<u>2bd</u> 124 mg 22 %	<u>2bd</u> 121 mg 21 %	<u>2be</u> 74 mg 14 %
Produkt Ausbeute	<u>4bb</u> 248 mg 46 %	<u>4bc</u> 375 mg 66 %	<u>4bd</u> 121 mg 21 %	<u>4bd</u> 110 mg 19 %	<u>4be</u> - -

Tabelle 80 : Charakterisierung der neuen Produkte 2b und 4b

Produkt	<u>2bb</u>	<u>2bd</u>	<u>2be</u>	<u>4bd</u>
Formel	$C_{21}H_{18}N_4S$	$C_{20}H_{15}ClN_4S$	$C_{20}H_{15}ClN_4S$	$C_{20}H_{15}ClN_4S$
Mol. Gew.	358.5	378.9	378.9	378.9
Farbe	farblos	farblos	farblos	hellgelb
Reinigung	MeCl/Et ₂ O	MeCl/Et ₂ O	MeCl/Et ₂ O	MeCl/MeOH
Zers.T.	213-214°C	220-221°C	228-229°C	138-139°C
Analyse	MW-A-01	MW-A-04	MW-A-20	MW-A-03

Fortsetzung von Tabelle 80 :

Produkt	<u>2bb</u>	<u>2bd</u>	<u>2be</u>	<u>4bd</u>
Analyse	MW-A-01	MW-A-04	MW-A-20	MW-A-03
Cber	70.36	63.40	63.40	63.40
Cgef	70.34	63.59	63.01	63.62
Hber	5.06	3.99	3.99	3.99
Hgef	5.18	4.06	3.96	3.99
Nber	15.63	14.79	14.79	14.79
Ngef	15.49	14.79	14.74	14.70
Sber	8.94	8.46	8.46	8.46
Sgef	8.95	8.41	8.47	8.48

Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8b in siedendem Cyclohexan bzw. Benzol (Schema 13, Tabelle 17, Seite 28)

Die fein pulverisierten Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8b wurden mit dem Lösungsmittel versetzt, der Reaktionskolben in das auf circa 100 °C vorgeheizte Ölbad gegeben und die Suspension einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Von der noch heißen Suspension wurde das Lösungsmittel abgezogen und das unlösliche Thiadiazolonhydrazon 4b mittels Methylenchlorid/Methanol isoliert. Nach dem Einengen der Mutterlauge konnte mit Methanol weiteres Produkt 4b oder Edukt 8b gewonnen werden. Tabelle 81 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 81 : Thermoylse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8b in siedendem Cyclohexan bzw. Benzol

Edukt	Einwaage	LM	t	Produkt	Ausbeute	Edukt
<u>8ba</u>	589 mg 1.5 mmol	Chxn 20 ml	65'	<u>4ba</u>	351 mg 68 %	30 mg 5 %
<u>8ba</u>	589 mg 1.5 mmol	Chxn 20 ml	80'	<u>4ba</u>	438 mg 85 %	- -

Fortsetzung von Tabelle 81 :

Edukt	Einwaage	Lös.m.	Zeit	Ausbeute	Edukt
<u>8ba</u>	589 mg 1.5 mmol	Bzl 20 ml	45'	<u>4ba</u> : 378 mg 73 %	110 mg 19 %
<u>8ba</u>	589 mg 1.5 mmol	Bzl 20 ml	65'	<u>4ba</u> : 464 mg 90 %	31 mg 5 %
<u>8ba</u>	589 mg 1.5 mmol	Bzl 20 ml	75'	<u>4ba</u> : 481 mg 93 %	- -
<u>8bb</u>	610 mg 1.5 mmol	Chxn 20 ml	60'	<u>4bb</u> : 408 mg 76 %	- -
<u>8bb</u>	610 mg 1.5 mmol	Bzl 20 ml	75'	<u>4bb</u> : 489 mg 91 %	- -
<u>8bc</u>	641 mg 1.5 mmol	Chxn 20 ml	3 h	<u>4bc</u> : 483 mg 85 %	- -
<u>8bd</u>	641 mg 1.5 mmol	Chxn 20 ml	2 h	<u>4bd</u> : 406 mg 71 %	120 mg 19 %
<u>8be</u>	854 mg 2.0 mmol	Chxn 15 ml	3 h	<u>4be</u> : - -	728 mg 85 %
<u>8bf</u>	634 mg 1.5 mmol	Chxn 20 ml	3 h	<u>4bf</u> : 439 mg 78 %	- -
<u>8bf</u>	634 mg 1.5 mmol	Bzl 20 ml	2 h	<u>4bf</u> : 395 mg 70 %	- -

Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8a in der Siedehitze diverser Lösungsmittel (Schema 14, Tabelle 18, Seite 29)

Die Thermolysen in Ethanol und Acetonitril wurden wie auf Seite 115 für 8b beschrieben durchgeführt und diejenigen in Cyclohexan wie auf Seite 117, ebenfalls für 8b, dargestellt. Tabelle 82 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse, Tabelle 83 die Analysendaten der neuen Produkte.

Tabelle 82 : Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8a in der Siedehitze diverser Lösungsmittel

Edukt	Einwaage	LM	t	Ausbeute	
<u>8aa</u>	610 mg 1.5 mmol	AcN 20 ml	7 h	<u>2aa</u> : 11 mg 2 %	<u>4aa</u> : 297 mg 55 %
<u>8aa</u>	610 mg 1.5 mmol	Chxn 13 ml	4 h	<u>2aa</u> : - -	<u>4aa</u> : 488 mg 91 %
<u>8ab</u>	631 mg 1.5 mmol	EtOH 15 ml	7 h	<u>2ab</u> : 101 mg 18 %	<u>4ab</u> : 334 mg 60 %
<u>8ab</u>	631 mg 1.5 mmol	Chxn 15 ml	4 h	<u>2ab</u> : - -	<u>4ab</u> : 481 mg 86 %
<u>8ab</u>	631 mg 1.5 mmol	AcN 15 ml	7 h	<u>2ab</u> : 17 mg 3 %	<u>4ab</u> : 325 mg 58 %
<u>8ac</u>	662 mg 1.5 mmol	Chxn 15 ml	4 h	<u>2ac</u> : - -	<u>4ac</u> : 546 mg 93 %

Tabelle 83 : Charakterisierung der neuen Verbindungen 2a und 4a

Produkt	<u>2aa</u>	<u>4aa</u>	<u>2ab</u>	<u>4ab</u>	<u>4ac</u>
Formel	$C_{21}H_{18}N_4S$		$C_{22}H_{20}N_4S$		$C_{21}H_{17}ClN_4S$
Mol. Gew.	358.5	358.5	372.5	372.5	392.9
Farbe	farblos	hellgelb	farblos	hellgelb	hellgelb
Reinigung	MeCl/Et ₂ O	MeCl/MeOH	MeCl/Et ₂ O	MeCl/MeOH	MeCl/MeOH
Zers. T.	216-217°C	127-129°C	226-227°C	126-127°C	166-167°C
Analyse	MW-A-43	MW-A-44	MW-A-50	MW-A-48	MW-A-49

Fortsetzung von Tabelle 83 :

Produkt	<u>2aa</u>	<u>4aa</u>	<u>2ab</u>	<u>4ab</u>	<u>4ac</u>
Analyse	MW-A-43	MW-A-44	MW-A-50	MW-A-48	MW-A-49
Cber	70.36	70.36	70.94	70.94	64.20
Cgef	70.54	70.75	70.76	70.64	64.35
Hber	5.06	5.06	5.41	5.41	4.36
Hgef	5.18	5.30	5.22	5.59	4.34
Nber	15.63	15.63	15.04	15.04	14.26
Ngef	15.43	17.26	15.40	15.26	14.47
Sber	8.94	8.94	8.61	8.61	8.16
Sgef	8.95		8.63	8.65	8.14

Trockene Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8a in der Schmelze (Schema 15, Tabelle 19, Seite 29)

Verbindung 8a wurde in einem Ölbad (T = 143-145°C) bis zum Zersetzungspunkt erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur beendeten Methylmercaptan-Entwicklung gehalten. Aus dem Rückstand konnte mit Methylenchlorid / Methanol das unlösliche Produkt 4a isoliert werden. Tabelle 84 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 84 : Trockene Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8a.

Edukt	Einwaage	Produkt	Ausbeute
<u>8aa</u>	203 mg = 0.5 mmol	<u>4aa</u>	120 mg = 67 %
<u>8ab</u>	631 mg = 1.5 mmol	<u>4ab</u>	450 mg = 81 %
<u>8ac</u>	661 mg = 1.5 mmol	<u>4ac</u>	505 mg = 86 %

Thermolysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8 in DMSO-d₆
(Schema 17, Tabelle 20, Seite 31)

Verbindung 8 wurde in DMSO-d₆ gelöst, diese Lösung vier Stunden bei einer Temperatur von 85 °C gehalten und ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. Tabelle 85 enthält die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse. Neben den ¹³C-NMR-Daten des Produktgemisches 2^G/4^G sind zum Vergleich noch diejenigen der reinen Verbindungen 2 und 4 aufgeführt. Für das Gemisch 2ca^G/4ca^G standen allerdings keine NMR-Daten der reinen Komponenten 2ca und 4ca zur Verfügung. Die Identifizierung erfolgte anhand von Substituenteninkrementen, die auf die chemischen Verschiebungen der Verbindungen 2ba und 4ba angewendet wurden ¹⁶⁻¹⁸. Die daraus resultierenden NMR-Daten sind mit 2ca^S und 4ca^S bezeichnet. Die Signale der o- und m-Kohlenstoffe von 2ca^G und 4ca^G sind alle vorhanden, doch ist eine eindeutige Zuordnung zu den Verbindungen 2ca und 4ca nicht möglich.

Tabelle 85 : ¹³C-NMR-spektroskopische Beobachtung der Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8 in DMSO

Edukt	<u>8aa</u>		<u>8ba</u>		<u>8ca</u>	
Einwaage	407 mg 1.0 mmol		1.570 g 4.0 mmol		700 mg 1.6 mmol	
DMSO-d ₆	2.0 ml		4.0 ml		2.0 ml	
Produkt	<u>2aa</u>	<u>2aa^G</u>	<u>2ba</u>	<u>2ba^G</u>	<u>2ca^S</u>	<u>2ca^G</u>
quart. Kohlen- stoffe	169.2	169.4	169.3	169.5	169.3	169.3
	149.2	149.3	149.1	149.1	161.1	159.8
	145.7	145.7	145.6	145.7	149.1	148.9
	142.1	142.4	136.1	136.1	145.6	145.8
	136.2	136.3	121.1	121.1	128.0	+
	118.1	118.1	-	-	121.1	121.2
o-/m- Kohlen- stoffe	129.6	129.7	129.8	129.7	129.8	+
	129.1	129.2	129.1	129.1	128.6	+
	129.1	129.2	128.6	128.7	128.5	+
	128.6	128.6	128.5	128.7	126.3	+
	125.5	125.5	125.4	125.4	114.1	+
	113.3	113.4	113.4	113.6	113.4	+
p- Kohlen- stoffe	120.4	120.5	131.8	131.8	131.8	131.8
	129.6	129.7	129.8	129.7	120.4	120.5
	-	-	120.4	120.6	-	-

Fortsetzung : Tabelle 85

Edukt	<u>8aa</u>		<u>8ba</u>		<u>8ca</u>	
Produkt	<u>4aa</u>	<u>4aa^G</u>	<u>4ba</u>	<u>4ba^G</u>	<u>4ca^S</u>	<u>4ca^G</u>
quart.	157.6	157.5	157.5		157.5	157.7
Kohlen-	148.3	148.1	157.3	157.6	150.5	153.2
stoffe	147.3	147.3	148.1	148.1	147.2	147.4
	140.6	140.7	147.2	147.3	140.0	142.1
	139.9	139.8	139.7	139.8	139.7	139.8
	127.1	127.0	129.7	129.7	129.7	129.8
o-/m-	129.7	129.7	129.2	129.1	129.2	+
Kohlen-	128.7	128.7	128.8	128.7	128.8	+
stoffe	128.7	128.7	128.6	128.7	125.9	+
	125.8	125.8	125.9	125.9	120.4	+
	120.2	120.2	120.4	120.3	114.5	+
	113.6	113.5	113.6	113.6	113.6	+
P-	125.0	125.1	130.7	130.5	130.7	130.6
Kohlen-	119.2	119.2	125.2	125.2	125.2	+
stoffe	-	-	119.2	119.2	-	-

Thermolyse des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 8ba unter Basenzusatz (Schema 25, Tabelle 26, Seite 42)

Der fein pulverisierte Ester 8ba wurde mit dem Lösungsmittel und der Base versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad (ca 100 °C) zum Sieden erhitzt und einige Zeit unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung

Lösungsmittel = Ethanol :

Nach dem Abkühlen konnte das unlösliche Mesoion 2ba abgesaugt werden und nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde aus dem Rückstand mittels Methylenchlorid/Methanol das unlösliche Produkt 6ba isoliert.

Lösungsmittel = Benzol, Cyclohexan :

Von der heißen Suspension wurde das Lösungsmittel abgezogen und aus dem Rückstand mittels Methylenchlorid / Methanol das unlösliche Produkt 4ba isoliert.

Tabelle 86 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 86 : Thermolyse des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 8ba unter Basenzusatz

Einwaage <u>8ba</u>	1.178 g 3.0 mmol	589 mg 1.5 mmol	589 mg 1.5 mmol
Lös.mit.	EtOH 15 ml	Bzl 20 ml	Chxn 20 ml
Base	Ph-NHNH ₂	NEt ₃	NEt ₃
Einwaage Base	714 mg 6.6 mmol	152 mg 1.5 mmol	152 mg 1.5 mmol
Siedezeit	7 h	2 h	2 h
Ausbeute <u>2ba</u>	288 mg 28 %	- -	- -
Ausbeute <u>4ba</u>	- -	234 mg 45 %	414 mg 80 %
Ausbeute <u>6ba</u>	306 mg 29 %	- -	- -

Reaktion des 2-Methylthio-thiadiazoliumiodids 1ba mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol (Schema 26, Tabelle 27, Seite 43)

Das fein pulverisierte Edukt 1ba wurde in Ethanol zum Sieden erhitzt, mit dem Arylhydrazin versetzt und einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte das Me-so-ion 2b bzw. die Mischung 2b/4b abgesaugt werden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde mittels Methylenchlorid/Diethylether das unlösliche Arylhydraziniumiodid entfernt und aus dem Rückstand mittels Methylenchlorid/Methanol in mehreren Arbeitsgängen die Produkte 4b bzw. 6ba isoliert. Die Abtrennung des schwerlöslichen Me-so-ions 2b aus der Mischung 2b/4b erfolgte durch Methylenchlorid / Diethylether. Tabelle 87 enthält die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 87 : Reaktion des Thiadiazoliumiodids 1ba mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol

Einwaage <u>1ba</u>	1.237 g 3.0 mmol	1.237 g 3.0 mmol	1.237 g 3.0 mmol	1.237 g 3.0 mmol	1.237 g 3.0 mmol	1.237 g 3.0 mmol
EtOH	40 ml	15 ml	15 ml	40 ml	40 ml	40 ml
Ar-NHNH ₂	Ph-	Ph-	Ph-	p-Tl-	p-Tl-	p-Tl-
Einwaage Hydrazin	1.081 g 10.0mmol	1.081 g 10.0mmol	1.428 g 13.2mmol	806 mg 6.6 mmol	1.209 g 9.9 mmol	1.613 g 13.2mmol
Zeit	7 h	7 h	7 h	7 h	7 h	7 h
Produkt	<u>2ba</u>	<u>2ba</u>	<u>2ba</u>	<u>2bb</u>	<u>2bb</u>	<u>2bb</u>
Ausbeute	113 mg 11 %	110 mg 11 %	91 mg 9 %	86 mg 8 %	143 mg 13 %	162 mg 15 %
Produkt	<u>4ba</u>	<u>4ba</u>	<u>4ba</u>	<u>4bb</u>	<u>4bb</u>	<u>4bb</u>
Ausbeute	304 mg 29 %	198 mg 19 %	161 mg 16 %	353 mg 33 %	300 mg 28 %	152 mg 14 %
Produkt	<u>6ba</u>	<u>6ba</u>	<u>6ba</u>	<u>6bb</u>	<u>6bb</u>	<u>6bb</u>
Ausbeute	150 mg 14 %	107 mg 10 %	176 mg 16 %	- -	- -	- -

Reaktion des 2-Methylthio-thiadiazoliumiodids 1ba mit Ethanol unter Basenzusatz (Schema 28, Seite 44)

412 mg (1.0 mmol) der fein pulverisierten Verbindung 1ba wurden in 10 ml Ethanol mit 304 mg (3.0 mmol) Triethylamin versetzt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Von der orangen Lösung wurde das Solvens entfernt und mit Diethylether das unlösliche Ammoniumiodid isoliert. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels konnte mittels Methylenchlorid / Methanol das schwerlösliche Ethoxy-thiadiazolin 31 gewonnen werden : 245 mg (74 %) farblose Kristalle.

Darstellung der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester 9
(Schema 30, Tabelle 29, Seite 45)

Umsetzungen in der Siedehitze :

Fein pulverisiertes Edukt 8 wurde im Lösungsmittel mit Mesitonitriloxid⁴ versetzt, langsam zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung : Ethanol bzw. Cyclohexan als Solvens

Nach dem Abkühlen konnte das Produkt 9 abgesaugt werden. Einengen der Mutterlauge ergab mit Ethanol weiteres Produkt 9.

Aufarbeitung : Benzol als Solvens

Die heiße Lösung wurde eingeengt, Produkt 9 kristallisierte und wurde abgesaugt. Einengen der Mutterlauge ergab mit Ethanol weiteres Produkt 9.

Umsetzungen bei Raumtemperatur :

Fein pulverisiertes Edukt 8 wurde im Lösungsmittel mit Mesitonitriloxid⁴ versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen konnte analysenreines Produkt 9 abgesaugt werden.

Tabelle 88 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

9aa : Farblose Kristalle, etwas vergilbt

Zersetzungstemperatur : 166 - 171 °C

Analyse (MW-A-47)

C ₂₂ H ₂₂ N ₄ OS	Ber. :	67.67 % C	5.68 % H	14.35 % N
390.5	Gef. :	67.63 % C	5.74 % H	14.42 % N

Tabelle 88 : Darstellung der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester 9

Edukt	8aa	8ba	8ba	8ba	8bb
Einwaage	813 mg 2.0 mmol	589 mg 1.5 mmol	590 mg 1.5 mmol	590 mg 1.5 mmol	2.155 g 5.3 mmol
ArcNO	483 mg	322 mg	323 mg	323 mg	1.273 g
Einwaage	3.0 mmol	2.0 mmol	2.0 mmol	2.0 mmol	7.9 mmol
Lös.m.	EtOH 10 ml	EtOH 20 ml	Chxn 20 ml	Bzl 20 ml	EtOH 25 ml
Temperatur	R.T.	Δ	Δ	Δ	R.T.
Zeit	2 d	7 h	3 h	3 h	2 d
Produkt	9aa	9ba	9ba	9ba	9bb
Ausbeute	600 mg 77 %	486 mg 86 %	465 mg 82 %	473 mg 84 %	1.615 g 79 %

Thermolyse der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester 9b
(Schema 32, Tabelle 32, Seite 48)

Die fein pulverisierte Verbindung 9b wurde 25 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung : Cyclohexan als Solvens

Nach dem Abkühlen wurde das Edukt abgesaugt. Einengen der Mutterlauge ergab mit Methanol keine weiteren Produkte.

Aufarbeitung : Ethanol als Solvens

Nach dem Abkühlen konnte das Edukt bzw. Produkt abgesaugt werden. Im Falle von 9ba wurde nach dem Einengen der Mutterlauge mit Methanol eine Mischung (157 mg) aus Edukt 9ba und Produkt 18ba isoliert. Auf eine Trennung der Mischung wurde verzichtet.

Tabelle 89 zeigt die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse.

Tabelle 89 : Thermolyse der Hydrazonoyl-thiolcarbazinsäureester 9b

Edukt	<u>9ba</u>	<u>9ba</u>	<u>9bb</u>
Einwaage	565 mg 1.5 mmol	565 mg 1.5 mmol	586 mg 1.5 mmol
Lös.m.	Chxn 20 ml	EtOH 20 ml	EtOH 15 ml
Edukt	<u>9ba</u>	<u>9ba</u>	<u>9bb</u>
Ausbeute	473 mg 84 %	+ +	326 mg 56 %
Produkt	<u>18ba</u>	<u>18ba</u>	<u>18bb</u>
Ausbeute	- -	279 mg 57 %	- -

4.3.2. 2-METHYLTHIO-4-METHYL-5-PHENYL-IODID 1da

Reaktionen des 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen

a) In Ethanol bei Raumtemperatur. überschüssiges Arylhydrazin als Base (Schema 35, Tabelle 33, Seite 55)

Fein pulverisiertes 1da wurde in Ethanol mit dem Arylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.

Aufarbeitung : Arylhydrazin = Phenylhydrazin

Nach zwei Stunden wurde Produkt 20d abgesaugt, nach sechs Stunden die Mutterlauge eingeeengt und aus dem Rückstand mit Methanol das Gemisch 2da/5da isoliert. Die Abtrennung des unlöslichen Mesoions erfolgte mittels Methylenchlorid / Diethylether.

Aufarbeitung : Arylhydrazin = p-Tolylhydrazin

Nach ca sechs Stunden wurde Produkt 20d abgesaugt, die Mutterlauge bei Raumtemperatur weitergerührt und erst nach 27 Tagen eingeeengt. Mittels Methylenchlorid / Diethylether isolierte man dann das schwerlösliche 5db.

Aufarbeitung : Arylhydrazin = p-Chlorphenylhydrazin

Nach drei Tagen wurde Produkt 2dc abgesaugt, die Mutterlauge bei Raumtemperatur weitergerührt und nach 10 Tagen eingeeengt. Mittels Methylenchlorid/Diethylether wurde das unlösliche 5dc isoliert.

Tabelle 90 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 90 : Reaktion des 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen in Ethanol bei Raumtemperatur

Edukt	<u>1da</u>	<u>1da</u>	<u>1da</u>
Einwaage	700 mg	1.050 g	1.050 g
	2.0 mmol	3.0 mmol	3.0 mmol
Ar-NHNH ₂	C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -
Einwaage	476 mg	806 mg	941 mg
	4.4 mmol	6.6 mmol	6.6 mmol
Ethanol	10 ml	15 ml	15 ml
Zeit	6 h	27 d	10 d

Fortsetzung : Tabelle 90

Ar-NHNH ₂	C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -
Produkt	<u>2da</u>	<u>2db</u>	<u>2dc</u>
Ausbeute	18 mg 3 %	- -	167 mg 18 %
Produkt	<u>5da</u>	<u>5db</u>	<u>5dc</u>
Ausbeute	466 mg 55 %	694 mg 53 %	861 mg 63 %
Produkt	<u>20d</u>	<u>20d</u>	<u>20d</u>
Ausbeute	60 mg 14 %	61 mg 10 %	- -

b) In Ethanol bei Raumtemperatur. Triethylamin als Base
(Schema 35, Tabelle 33, Seite 55)

Fein pulverisiertes 1da wurde in einem Teil des Lösungsmittels mit der Lösung von Arylhydrazin und Triethylamin im restlichen Ethanol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende Niederschlag (Produkt 2d) wurde von Zeit zu Zeit abgesaugt, die Mutterlauge anschließend wieder weitergerührt und nach beendeter Reaktion eingeengt. Aus dem Rückstand wurde mittels Methylenchlorid / Diethylether das unlösliche Ammoniumsalz entfernt und mittels Methanol das schwerlösliche Produkt 3d isoliert. Tabelle 91 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 91 : Reaktion des 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen in Ethanol bei Raumtemperatur

Edukt	<u>1da</u>	<u>1da</u>	<u>1da</u>
Einwaage	525 mg 1.5 mmol	1.050 g 3.0 mmol	1.050 g 3.0 mmol
Ar-NHNH ₂	C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -
Einwaage	184 mg 1.7 mmol	403 mg 3.3 mmol	403 mg 3.3 mmol
NEt ₃	172 mg	334 mg	1.002 g
Einwaage	1.7 mmol	3.3 mmol	9.9 mmol

Fortsetzung : Tabelle 91

Ar-NHNH ₂	C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -
Zeit	16 d	10 d	10 d
Produkt	<u>2da</u>	<u>2db</u>	<u>2db</u>
Ausbeute	303 mg 72 %	484 mg 54 %	300 mg 34 %
Produkt	<u>3da</u>	<u>3db</u>	<u>3db</u>
Ausbeute	- -	32 mg 4 %	- -

c) In Ethanol bei Raumtemperatur, Pyridin als Base
(Schema 35, Tabelle 33, Seite 55)

1.050 g (3.0 mmol) an fein pulverisiertem 1da wurden in einem Teil des Lösungsmittels mit einer Lösung von Arylhydrazin und Pyridin im restlichen Ethanol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstehende Niederschlag (Produkt 5da) wurde von Zeit zu Zeit abgesaugt und die Mutterlauge nach sechs Tagen eingeeengt. Mit Diethylether konnte die Ausbeute des schwerlöslichen Produktes 5da auf 1.034 g (81 %) gesteigert werden.

d) In siedendem Ethanol, überschüssiges Arylhydrazin als Base
(Schema 35, Tabelle 34, Seite 55)

Fein pulverisiertes 1da wurde in Ethanol mit dem Arylhydrazin versetzt, im vorgeheizten Ölbad (ca 100 °C) zum Sieden erhitzt und sieben Stunden unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung : Arylhydrazin = Phenylhydrazin

Nach dem Abkühlen konnte Produkt 5da abgesaugt werden. Einengen der Mutterlauge ergab mit Diethylether das unlösliche Mesoion 2da. Erneutes Abziehen des Lösungsmittels und Diegerieren mit Methanol brachte weiteres Produkt 5da.

Aufarbeitung : Arylhydrazin = p-Tolylhydrazin

Nach dem Abkühlen konnte Produkt 20d abgesaugt werden. Einengen der Mutterlauge ergab mit Diethylether das Mesoion 2db, erneutes

Abziehen des Lösungsmittels und Diegerieren mit Methanol brachte das Produkt 5db.

Tabelle 92 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 92 : Reaktion des 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol

Edukt Einwaage	Ar-NHNH ₂ Einwaage	EtOH	Produkt Ausbeute	Produkt Ausbeute	Produkt Ausbeute
<u>1da</u> 700 mg 2.0 mmol	C ₆ H ₅ - 476 mg 4.4 mmol	<u>2da</u> 10 ml	<u>5da</u> 15 mg 3 %	<u>20d</u> 734 mg 87 %	- -
<u>1da</u> 806 mg 2.3 mmol	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - 618 mg 5.1 mmol	15 ml	<u>2db</u> 98 mg 14 %	<u>5db</u> 486 mg 48 %	<u>20d</u> 68 mg 14 %

e) In siedendem Ethanol, Triethylamin als Base
(Schema 35, Tabelle 34, Seite 55)

Fein pulverisiertes 1da wurde in einem Teil des Lösungsmittels mit mit einer Mischung aus Arylhydrazin, Triethylamin und restlichem Ethanol versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad (ca 100 °C) zum Sieden erhitzt und sieben Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Mesoion 2d abgesaugt, die Mutterlauge eingengt, mit Methylenchlorid/Diethylether das unlösliche Ammoniumsalz entfernt und erneut das Lösungsmittel abgezogen. Im Fall des Phenylhydrazins konnten aus dem Rückstand mit Methanol noch geringe Mengen des schwerlöslichen Produkts 20d gewonnen werden. Tabelle 93 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 93 : Reaktion des 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol

Edukt	<u>1da</u>	<u>1da</u>	<u>1da</u>	<u>1da</u>
Einwaage	1.050 g 3.0 mmol	1.050 g 3.0 mmol	1.050 g 3.0 mmol	1.050 g 3.0 mmol
Ar-NHNH ₂	C ₆ H ₅ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -
Einwaage	357 mg 3.3 mmol	505 mg 3.3 mmol	505 mg 3.3 mmol	505 mg 3.3 mmol
NEt ₃	334 mg	334 mg	668 mg	1.002 mg
Einwaage	3.3 mmol	3.3 mmol	6.6 mmol	9.9 mmol
Ethanol	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml
Produkt	<u>2da</u>	<u>2dg</u>	<u>2dg</u>	<u>2dg</u>
Ausbeute	728 mg 86 %	537 mg 55 %	407 mg 41 %	341 mg 35 %
Produkt	<u>20d</u>	<u>20d</u>	<u>20d</u>	<u>20d</u>
Ausbeute	7 mg 1 %	- -	- -	- -

f) In siedendem Ethanol, Pyridin als Base
(Schema 35, Tabelle 34, Seite 55)

1.050 g (3.0 mmol) der fein pulverisierten Verbindung 1da wurden in 15 ml Ethanol mit 261 mg (3.3 mmol) Pyridin und 357 mg (3.3 mmol) Phenylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad (ca 100 °C) zum Sieden erhitzt und sieben Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnten 722 mg (57 %) 5da abgesaugt werden. Einengen der Mutterlauge brachte mit Methylenchlorid/Diethylether weitere 107 mg (8 %).

g) In siedendem Cyclohexan, überschüssiges Arylhydrazin als Base
(Schema 35, Tabelle 35, Seite 55)

Fein pulverisiertes 1da wurde in Cyclohexan mit dem Arylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad (ca 100 °C) zum Sieden erhitzt und drei Stunden unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung : Arylhidrazin = Phenylhydrazin

Das Cyclohexan wurde abgezogen, mit Methylenchlorid / Methanol das unlösliche Mesoion 20d isoliert und die Mutterlauge etwas eingengt. Im Kühlschrank kristallisierte das Mesoion 2da. Nach dem Absaugen von 2da und Entfernen des Lösungsmittels konnte mit Diethylether das schwerlösliche Produkt 5da isoliert werden.

Aufarbeitung : Arylhidrazin = p-Tolyldiazin

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte mit Methanol das unlösliche Mesoion 20d gewonnen werden. Das Solvens wurde abgezogen und mit Diethylether das schwerlösliche 5db isoliert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte mit Methanol weiteres 5db gewonnen werden.

Tabelle 94 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 94 : Reaktion des 2-Methylthio-3-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhidrazinen in siedendem Cyclohexan

Edukt Einwaage	Ar-NHNH ₂ Einwaage	Chxn	Produkt Ausbeute	Produkt Ausbeute	Produkt Ausbeute
<u>1da</u> 700 mg 2.0 mmol	C ₆ H ₅ - 476 mg 4.4 mmol	10 ml	<u>2da</u> 43 mg 8 %	<u>5da</u> 428 mg 50 %	<u>20d</u> 110 mg 26 %
<u>1da</u> 1.050 g 3.0 mmol	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - 806 mg 6.6 mmol	15 ml	<u>2db</u> - -	<u>5db</u> 699 mg 53 %	<u>20d</u> 45 mg 7 %

h) In siedendem Cyclohexan, Triethylamin als Base
(Schema 35, Tabelle 35, Seite 55)

1.050 g (3.0 mmol) an fein pulverisiertem 1da wurden in 10 ml Cyclohexan mit einer Lösung von 357 mg (3.3 mmol) Phenylhydrazin und 334 mg (3.3 mmol) Triethylamin in 5 ml Cyclohexan versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad (ca 100 °C) zum Sieden erhitzt und vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnten mit Diethylether 663 mg (52 %) an schwerlöslichem 5da isoliert werden. Entfernen des Solvens und Diegerieren mit Methanol ergab 20 mg (3 %) des unlöslichen Mesoions 20d.

Reaktion des 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Phenylhydrazin und Mesitonitriloxid
(Schema 36, Tabelle 36, Seite 56)

Reaktion bei Raumtemperatur

Fein pulverisiertes 1da wurde in Ethanol mit Mesitonitriloxid ⁴ und Phenylhydrazin versetzt und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das unverbrauchte Edukt wurde abgesaugt, die Mutterlauge eingeeengt und mit Diethylether weiteres Edukt isoliert.

Reaktion in der Siedehitze

Fein pulverisiertes 1da wurde in Ethanol mit Mesitinitriloxid ⁴ und Phenylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad (ca 100 °C) zum Sieden erhitzt und sieben Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produkt 17da abgesaugt werden. Einengen der Mutterlauge und Diegerieren mit Diethylether brachte weiteres 17da.

Tabelle 95 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 95 : Reaktion des 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Phenylhydrazin und Mesitonitriloxid

Edukt Einwaage	Ph-NHNH ₂ Einwaage	ArCNO Einwaage	EtOH	T	t	unver. Edukt	Produkt
<u>1da</u>						<u>1da</u>	<u>17da</u>
560 mg	357 mg	387 mg	7 ml	RT	2 d	135 mg	-
1.6 mmol	3.3 mmol	2.4 mmol				24 %	-
<u>1da</u>						<u>1da</u>	<u>17da</u>
1.050 g	714 mg	645 mg	15 ml	Δ	7 h	-	610 mg
3.0 mmol	6.6 mmol	4.0 mmol				-	76 %
<u>1da</u>						<u>1da</u>	<u>17da</u>
1.050 g	1.071 g	645 mg	15 ml	Δ	7 h	-	611 mg
3.0 mmol	9.9 mmol	4.0 mmol				-	760 %

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen in DMSO-d₆ bei Raumtemperatur (Schema 37, Seite 57)

1da wurde in DMSO-d₆ gelöst, mit Arylhydrazin versetzt und sofort ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. Tabelle 96 zeigt die Einsatzmengen. Es hatte sich jeweils der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäure-ester 8d gebildet, siehe Tabelle 37, welcher bei Raumtemperatur zum Mesoion 2d und zum 2-Methylthio-triazoliumiodid 5d weiterreagiert. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend erneut vermessen. Tabelle 97 zeigt die Ergebnisse. Neben den ¹³C-NMR-Daten des Produktgemisches 2d^G/5d^G sind dort zum Vergleich noch diejenigen der reinen Verbindungen 2d und 5d aufgeführt. Die Intensitäten der Signale von 5d^G waren so gering, daß der Rechner teilweise die chemischen Verschiebungen nicht mehr ermitteln konnte. Die daraufhin manuell bestimmten Werte sind in Tabelle 97 mit " * " gekennzeichnet.

Tabelle 96 : Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-iodids 1da mit Arylhydrazinen in DMSO-d₆ bei Raumtemperatur

Edukt Einwaage	<u>1da</u> 350 mg 1.0 mmol	<u>1da</u> 350 mg 1.0 mmol	<u>1da</u> 350 mg 1.0 mmol
Ar-NHNH ₂ Einwaage	C ₆ H ₅ - 216 mg 2.0 mmol	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - 244 mg 2.0 mmol	p-Cl-C ₆ H ₄ - 285 mg 2.0 mmol
DMSO-d ₆	2 ml	2 ml	2 ml

Tabelle 97 : ¹³C-NMR-spektroskopische Beobachtung der Reaktion von 1da mit Arylhydrazinen in DMSO-d₆

quartäre Kohlenstoffe

<u>2da</u>	168.9	148.5	145.8	120.8	-
<u>2da^G</u>	168.8	148.5	145.6	120.6	-
<u>5da^G</u>	156.8*	153.4*	143.4*	?	-
<u>5da</u>	156.7	153.2	143.2	118.1	-
<u>2db</u>	168.9	148.4	143.4	129.0	120.9
<u>2db^G</u>	168.8	148.4	143.3	129.0	120.6
<u>5db^G</u>	156.8*	153.4*	140.9	130.8	118.2*
<u>5dg</u>	156.8	153.3	141.0	130.9	118.3

Fortsetzung : Tabelle 97

quartäre Kohlenstoffe

<u>2dc</u>	168.7	148.6	144.8	123.9	120.6
<u>2dc^G</u>	168.6	148.6	144.9	124.0	120.5
<u>5dc^G</u>	156.6	153.2	142.2	125.7	118.0
<u>5dc</u>	156.5	153.2	142.3	125.6	118.1

o- / m-Kohlenstoffe

<u>2da</u>	129.6	128.7	128.6	113.1
<u>2da^G</u>	129.5	128.7	128.7	113.0
<u>5da^G</u>	130.1	129.2	128.7	113.0
<u>5da</u>	130.1	129.2	128.9	112.9
<u>2db</u>	129.6	129.0	128.7	113.2
<u>2db^G</u>	129.5	129.0	128.7	113.2
<u>5db^G</u>	130.2	129.5	129.0	113.2
<u>5db</u>	130.3	129.7	129.0	113.3
<u>2dc</u>	129.5	128.8	128.4	114.8
<u>2dc^G</u>	129.6	128.7	128.6	114.8
<u>5dc^G</u>	130.2	129.0	129.0	114.8
<u>5dc</u>	130.1	129.0	129.0	114.8

p-Kohlenstoffe

sp³-Kohlenstoffe

<u>2da</u>	131.9	120.2	37.8	-	-
<u>2da^G</u>	131.9	120.3	37.9	-	-
<u>5da^G</u>	?	?	39.7	14.0 ^x	-
<u>5da</u>	133.2	121.9	39.7	13.8	-
<u>2db</u>	131.8	-	37.8	-	20.0
<u>2db^G</u>	131.9	-	38.0	-	20.1
<u>5db^G</u>	133.8 ^x	-	39.7	14.2 ^x	20.1
<u>5db</u>	133.3	-	39.9	14.1	20.1
<u>2dc</u>	132.0	-	37.8	-	-
<u>2dc^G</u>	132.0	-	38.0	-	-
<u>5dc^G</u>	133.4 ^x	-	39.8	14.0	-
<u>5dc</u>	133.3	-	39.6	13.8	-

Darstellung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 8dg
(Schema 38, Seite 58)

1.050 g (3.0 mmol) 1da wurden in 15 ml Ethanol mit 1.011 g (6.6 mmol) p-Nitrophenylhydrazin versetzt und 28 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Absaugen konnte das orange Produkt 8dg (642 mg, 57. %) isoliert werden.

In einem zweiten Versuch wurden wiederum 1.050 g (3.0 mmol) 1da in 15 ml Ethanol mit 505 mg (3.3 mmol) p-Nitrophenylhydrazin und 334 mg (3.3 mmol) Triethylamin versetzt und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Absaugen konnte das orange Produkt 8dg (559 mg, 50 %) isoliert werden.

Die Produkte beider Ansätze wurde vereinigt und aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert. Zersetzungspunkt des Analysenpräparates : 174 - 175 °C

Analyse (MW-A-38)

$C_{16}H_{17}N_5O_2S_2$	Ber.:	51.18 % C	4.56 % H	18.65 % N	17.08 % S
375.5	Gef.:	51.01 % C	4.60 % H	18.68 % N	17.10 % S

Thermolyse des Hydrazonoyl-dithiocarbazonsäureesters 8dg in der Siedehitze diverser Lösungsmittel (Schema 40, Tab. 38, Seite 60)

8dg wurde im Lösungsmittel in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fiel bei Cyclohexan als Lösungsmittel das Edukt 8dg aus, mit Pyridin, Ethanol und Acetonitril dagegen das Mesoion 2dg. Durch Einengen der Mutterlauge konnte mit Diethylether weiteres 2dg gewonnen werden. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 98 zu entnehmen.

Tabelle 98 : Thermolyse des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 8dg in der Siedehitze diverser Lösungsmittel

Einwaage	Lös.m.	Zeit	Edukt	<u>2dg</u>
1.126 g 3.0 mmol	Chxn 40 ml	5 h	1.100 g 98 %	- -
1.126 g 3.0 mmol	Pyridin 40 ml	5 h	- -	736 mg 75 %

Fortsetzung : Tabelle 98

Einwaage	Lös.m.	Zeit	Edukt	<u>2dg</u>
1.126 g	EtOH	7 h	-	692 mg
3.0 mmol	40 ml		-	71 %
1.126 g	AcN	7 h	-	611 mg
3.0 mmol	40 ml		-	62 %

^{13}C -NMR-spektroskopische Beobachtung der Thermolyse von 8dg in DMSO-d₆
(Schema 40, Tabelle 38, Seite 60)

200 mg (0.5 mmol) 8dg wurden in 2.0 ml DMSO-d₆ gelöst, 4 Stunden bei 85 °C gehalten und ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Cyclisierung war beendet, das Spektrum zeigte nur Signale des Mesions 2dg. In Tabelle 99 sind die chemischen Verschiebungen des Produktes 2dg^p aufgeführt, sowie zum Vergleich diejenigen der reinen Verbindung 2dg.

Tabelle 99 : ^{13}C -NMR-spektroskopische Beobachtung der Thermolyse von 8dg in DMSO-d₆

quart. C-Atome	<u>2dg^p</u>	168.6	151.7	148.6	140.1	120.4
	<u>2dg</u>	168.6	151.7	148.7	140.2	120.4
o-/m- C-Atome	<u>2dg^p</u>	129.5	128.9	125.3	112.5	
	<u>2dg</u>	129.5	128.9	125.3	112.6	
p- C-Atome	<u>2dg^p</u>	132.2		sp ³ - C-Atome	<u>2dg^p</u>	37.9
	<u>2dg</u>	132.2			<u>2dg</u>	38.0

Trockene Thermolyse des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 8dg
(Schema 40, Tabelle 38, Seite 60)

1.102 g (2.9 mmol) 8dg wurden 30 Minuten bei einer Temperatur von 172 - 192 °C gehalten. Nach beendeter Methylmercaptan-Entwicklung wurde der erkaltete Rückstand in Methylenchlorid/Ethanol aufgenommen und mit Diethylether 2dg ausgefällt : 603 mg, 63 %.

Charakterisierung der neuen Verbindungen 2db, 2dc, 2dg, 3db, 5dc

Nr.	Formel	Mol.Gew.	Farbe	Zers.Temp.	Analyse
<u>2db</u>	$C_{16}H_{16}N_4S$	296.4	farbl.	198-199°C	MW-A-24
<u>2dc</u>	$C_{15}H_{13}ClN_4S$	316.8	farbl.	205-207°C	MW-A-21
<u>2dg</u>	$C_{15}H_{13}N_5O_2S$	327.4	h.gelb	239-240°C	MW-A-42
<u>3db</u>	$C_{16}H_{16}N_4S$	296.4	gelb	172-173°C	MW-A-23
<u>5dc</u>	$C_{16}H_{16}IClN_4S$	458.8	gelb	176-178°C	MW-A-32
Analyse	MW-A-21	MW-A-23	MW-A-24	MW-A-32	MW-A-42
Cber	56.87 %	64.84 %	64.84 %	41.89 %	55.04 %
Cgef	56.85 %	65.08 %	64.88 %	41.94 %	54.81 %
Hber	4.14 %	5.44 %	5.44 %	3.52 %	4.00 %
Hgef	4.25 %	5.51 %	5.58 %	3.55 %	4.17 %
Nber	17.68 %	18.90 %	18.90 %	12.21 %	21.39 %
Ngef	17.68 %	18.89 %	19.01 %	12.02 %	21.34 %
Sber	10.12 %	10.82 %	10.82 %	6.99 %	9.79 %
Sgef	10.18 %	10.84 %	10.87 %	6.98 %	9.82 %

4.4. REAKTIONEN DER 2-(CARBOXYMETHYLTHIO)-1.3.4-THIADIAZOLI- UMBROMIDE 1

4.4.1. 2-(CARBOXYMETHYLTHIO)-4.5-DIPHENYL-1.3.4-THIADIAZOLIUM- BROMID 1bb

Reaktionen des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Arylhydrazinen in Ethanol bei Raumtemperatur, überschüssiges Arylhydrazin als Base
(Schema 48, Tabelle 42, Seite 74)

Fein pulverisiertes 1bb wurde in Ethanol mit dem Arylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produktgemisch wurde von Zeit zu Zeit abgesaugt, die Mutterlauge bei Raumtemperatur weitergerührt. Wenn sich kein Niederschlag mehr bildete wurde das Lösungsmittel abgezogen, mit Methylenchlorid / Diethylether das unlösliche Hydraziniumbromid entfernt, die Mutterlauge eingeengt und mit Methanol unlösliches Produktgemisch isoliert. Von allen Fraktionen wurden die IR-Spektren erstellt, anhand derer dann die Produktgemische identifiziert werden konnten, da zu Beginn der Experimente die IR-Spektren der reinen Verbindungen schon vorlagen. Die Mischungen 2b/3b und 2b/4b konnten durch Methylenchlorid / Diethylether nahezu quantitativ getrennt werden, da 2b in Diethylether unlöslich ist. Tabelle 100 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 100 : Reaktion von 1bb mit Arylhydrazinen in Ethanol bei Raumtemperatur, überschüssiges Arylhydrazin als Base

1bb	Ar-NHNH ₂	EtOH	Zeit	2b	3b	4b
2.047 g 5.0 mmol	Ph- 1.189 g 11.0 mmol	25 ml	24 d	2ba 630 mg 37 %	3ba 177 mg 10 %	4ba 207 mg 12 %
2.047 g 5.0 mmol	Ph- 1.784 g 16.5 mmol	25 ml	21 d	2ba 396 mg 23 %	3ba 460 mg 27 %	4ba - -
2.047 g 5.0 mmol	Ph- 2.163 g 20.0 mmol	25 ml	24 d	2ba 443 mg 26 %	3ba 356 mg 21 %	4ba - -

Fortsetzung : Tabelle 100

<u>1bb</u>	Ar-NHNH ₂	EtOH	Zeit	<u>2b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>
2.047 g 5.0 mmol	p-Tl- 1.344 g 11.0 mmol	25 ml	29 d	<u>2bb</u> 645 mg 36 %	<u>3bb</u> 158 mg 9 %	<u>4bb</u> 272 mg 15 %
2.047 g 5.0 mmol	p-Tl- 2.016 g 16.5 mmol	25 ml	29 d	<u>2bb</u> 382 mg 21 %	<u>3bb</u> 606 mg 34 %	<u>4bb</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Tl- 2.688 g 22.0 mmol	25 ml	29 d	<u>2bb</u> 278 mg 16 %	<u>3bb</u> 660 mg 37 %	<u>4bb</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Cl-ph- 1.568 g 11.0 mmol	25 ml	28 d	<u>2bc</u> 680 mg 36 %	<u>3bc</u> - -	<u>4bc</u> 422 g 22 %
2.047 g 5.0 mmol	p-Cl-ph- 2.353 g 16.5 mmol	25 ml	28 d	<u>2bc</u> 726 mg 38 %	<u>3bc</u> - -	<u>4bc</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Cl-ph- 3.137 g 22.0 mmol	25 ml	28 d	<u>2bc</u> 633 mg 33 %	<u>3bc</u> - -	<u>4bc</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	m-Cl-ph- 2.14 g 15 mmol	27 ml	21 d	<u>2bd</u> 1.065 g 56 %	<u>3bd</u> - -	<u>4bd</u> 339 mg 18 %
2.047 g 5.0 mmol	m-Cl-ph- 2.86 g 20 mmol	25 ml	21 d	<u>2bd</u> 839 mg 44 %	<u>3bd</u> - -	<u>4bd</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Anis- 1.520 g 11.0 mmol	25 ml	10 d	<u>2bf</u> 547 mg 29 %	<u>3bf</u> 376 mg 20 %	<u>4bf</u> 522 mg 28 %
2.047 g 5.0 mmol	p-Anis- 2.280 g 16.5 mmol	25 ml	10 d	<u>2bf</u> 339 mg 18 %	<u>3bf</u> 897 mg 48 %	<u>4bf</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Anis- 3.040 g 22.0 mmol	25 ml	10 d	<u>2bf</u> 101 mg 5 %	<u>3bf</u> 886 mg 47 %	<u>4bf</u> - -

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol, überschüssiges Arylhydrazin als Base
(Schema 48, Tabelle 43, Seite 75)

Fein pulverisiertes 1bb wurde in Ethanol mit dem Arylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Produktgemisch abgesaugt, das Lösungsmittel abgezogen und das unlösliche Hydraziniumbromid mit Methylenchlorid/Diethylether entfernt. Ein-

Tabelle 101 : Reaktion von 1bb mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol, Arylhydrazin als Base

1bb	Ar-NHNH ₂	EtOH	2b	3b	4b
1.228 g 3.0 mmol	C ₆ H ₅ - 703 mg 6.5 mmol	20 ml	2ba 628 mg 61 %	3ba - -	4ba 149 mg 14 %
1.228 g 3.0 mmol	C ₆ H ₅ - 1.081 g 10.0 mmol	20 ml	2ba 609 mg 59 %	3ba - -	4ba 57 mg 6 %
1.228 g 3.0 mmol	C ₆ H ₅ - 1.406 g 13.0 mmol	20 ml	2ba 578 mg 56 %	3ba - -	4ba - -
2.047 g 5.0 mmol	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - 1.344 g 11.0 mmol	25 ml	2bb 1.016 g 57 %	3bb 26 mg 2 %	4bb 190 mg 11 %
2.047 g 5.0 mmol	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - 2.688 g 22.0 mmol	25 ml	2bb 768 mg 43 %	3bb 253 mg 14 %	4bb 27 mg 2 %
2.047 g 5.0 mmol	p-Cl-C ₆ H ₄ - 1.568 g 11.0 mmol	25 ml	2bc 1.017 g 54 %	3bc - -	4bc 318 mg 17 %
2.047 g 5.0 mmol	p-Cl-C ₆ H ₄ - 2.353 g 16.5 mmol	25 ml	2bc 1.200 g 63 %	3bc - -	4bc 125 mg 7 %
2.047 g 5.0 mmol	p-Cl-C ₆ H ₄ - 3.137 g 22.0 mmol	25 ml	2bc 1.207 g 64 %	3bc - -	4bc 42 mg 2 %

engen der Mutterlauge brachte mit Methanol weiteres Produktgemisch. Die Mischungen 2b/3b und 2b/4b wurden mittels Methylenchlorid/Diethylether getrennt. 2b ist in Diethylether unlöslich. Tabelle 101 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Arylhydrazinen in Ethanol bei Raumtemperatur, Triethylamin als Base
(Schema 48, Tabelle 44, Seite 75)

Fein pulverisiertes 1bb wurde in Ethanol zuerst mit dem Arylhydrazin und dann mit dem Triethylamin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produktgemisch wurde von Zeit zu Zeit abgesaugt, die Mutterlauge bei Raumtemperatur weitergerührt. Wenn sich kein Niederschlag mehr bildete, wurde das Lösungsmittel abgezogen, mit Diethylether/Methylenchlorid das unlösliche Ammoniumsalz entfernt, die Mutterlauge eingeengt und mit Methanol weiteres Produktgemisch isoliert. Die Mischungen 2b/3b und 2b/4b konnten mit Methylenchlorid / Diethylether getrennt werden, da 2b in Diethylether schwerlöslich ist. Tabelle 102 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 102 : Reaktion von 1bb mit Arylhydrazinen in Ethanol bei Raumtemperatur, Triethylamin als Base

<u>1bb</u>	Ar-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>
2.047 g 5.0 mmol	Ph- 595 mg 5.5 mmol	557 mg 5.5 mmol	25 ml	21 d	<u>2ba</u> 689 mg 40 %	<u>3ba</u> 356 mg 21 %	<u>4ba</u> 160 mg 9 %
2.047 g 5.0 mmol	Ph- 595 mg 5.5 mmol	1.113 g 11.0 mmol	25 ml	21 d	<u>2ba</u> 34 mg 2 %	<u>3ba</u> 1.166 g 68 %	<u>4ba</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	Ph- 595 mg 5.5 mmol	1.670 g 16.5 mmol	25 ml	21 d	<u>2ba</u> 26 mg 2 %	<u>3ba</u> 1.128 g 66 %	<u>4ba</u> - -

Fortsetzung : Tabelle 102

<u>1bb</u>	Ar-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>
2.047 g 5.0 mmol	p-Tl- 672 mg 5.5 mmol	557 mg 5.5 mmol	25 ml	28 d	<u>2bb</u> 914 mg 51 %	<u>3bb</u> 183 mg 10 %	<u>4bb</u> 285 mg 16 %
2.047 g 5.0 mmol	p-Tl- 672 mg 5.5 mmol	1.113 g 11.0 mmol	25 ml	28 d	<u>2bb</u> 70 mg 4 %	<u>3bb</u> 1.290 g 72 %	<u>4bb</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Tl- 672 mg 5.5 mmol	1.670 g 16.5 mmol	25 ml	28 d	<u>2bb</u> 22 mg 1 %	<u>3bb</u> 1.382 g 77 %	<u>4bb</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Cl-ph- 784 mg 5.5 mmol	557 mg 5.5 mmol	25 ml	28 d	<u>2bc</u> 856 mg 45 %	<u>3bc</u> - -	<u>4bc</u> 68 mg 46 %
2.047 g 5.0 mmol	m-Cl-ph- 0.9 g 6 mmol	557 mg 5.5 mmol	25 ml	21 d	<u>2bd</u> 722 mg 38 %	<u>3bd</u> - -	<u>4bd</u> 136 mg 7 %
1.227 g 3.0 mmol	o-Cl-ph- 470 mg 3.3 mmol	334 mg 3.3 mmol	15 ml	28 d	<u>2be</u> 583 mg 51 %	<u>3be</u> - -	<u>4be</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Anis- 760 mg 5.5 mmol	557 mg 5.5 mmol	25 ml	14 d	<u>2bf</u> 601 mg 32 %	<u>3bf</u> 449 mg 24 %	<u>4bf</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-Anis- 760 mg 5.5 mmol	1.113 g 11.0 mmol	25 ml	14 d	<u>2bf</u> 303 mg 16 %	<u>3bf</u> 927 mg 50 %	<u>4bf</u> - -
2.047 g 5.0 mmol	p-NO ₂ -ph- 842 mg 5.5 mmol	557 mg 5.5 mmol	25 ml	21 d	<u>2bg</u> 1.375 g 71 %	<u>3bg</u> - -	<u>4bg</u> 43 mg 2 %

Darstellung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 35bc (S.76)

2.047 g (5.0 mmol) 1bb wurden in 25 ml Ethanol mit 784 mg (5.5 mmol) p-Chlorphenylhydrazin und 1.113 g (11.0 mmol) Triethylamin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden konnte das gelbe Produkt 35bc (567 mg, 20 %) abgesaugt werden. Die Mutterlauge wurde weitergerührt, nach 27 Tagen waren 40 mg (2 %) des Mesoion 2bc ausgefallen. Nach dessen Abtrennung wurde das Lösungsmittel abgezogen, mit Diethylether/Methylenchlorid das unlösliche Ammoniumsalz entfernt, die Mutterlauge eingeengt und mit Methanol 442 mg (23 %) 3bc isoliert.

In einem weiteren Versuch wurden 2.047 g (5.0 mmol) von 1bb in 25 ml Ethanol mit 784 mg (5.5 mmol) p-Chlorphenylhydrazin und 1.670 g (16.5 mmol) Triethylamin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 Stunde konnten 2.216 g (78 %) 35bc abgesaugt werden. Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Methylenchlorid/Diethylether. Das Analysenpräparat schmolz bei 133.5 - 134 °C.

Analyse (MW-A-10)

$C_{28}H_{34}ClN_5O_2S_2$	Ber. :	58.78 % C	5.99 % H	12.24 % N	11.21 % S
572.2	Gef. :	58.90 % C	6.08 % H	12.15 % N	11.19 % S

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol, Triethylamin als Base
(Schema 48, Tabelle 45, Seite 76)

Verbindung 1bb wurde in Ethanol mit Arylhydrazin und Triethylamin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produktgemisch abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, mit Diethylether/Methylenchlorid das unlösliche Ammoniumsalz entfernt, die Mutterlauge eingeengt und mit Methanol weiteres Produkt isoliert. Die Mischungen 2b/3b und 2b/4b konnten mittels Methylenchlorid/Diethylether getrennt werden, da 2b in Diethylether unlöslich ist. Auf eine Trennung des Gemisches 3b/4b wurde verzichtet. Tabelle 103 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Phenylhydrazin in Ethanol bei Raumtemperatur, Pyridin als Base (Schema 48, Tab. 46, S.76)

Verbindung 1bb wurde in Ethanol mit Pyridin und Phenylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Von Zeit zu Zeit wurde das auskristallisierte Produktgemisch abgesaugt, die Mutterlauge

Tabelle 103 : Reaktion von 1bb mit Arylhydrazinen in siedendem Ethanol, Triethylamin als Base

<u>1bb</u>	Ar-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	<u>2b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>	<u>3b/4b</u>
	Ph-			<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>	<u>3ba/4ba</u>
2.047 g	595 mg	557 mg	25 ml	1.20 g	+	91 mg	117 mg
5.0 mmol	5.5 mmol	5.5 mmol		70 %	+	5 %	7 %
	Ph-			<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>	<u>3ba/4ba</u>
2.047 g	595 mg	1.113 g	25 ml	429 mg	697 mg	+	160 mg
5.0 mmol	5.5 mmol	11.0 mmol		25 %	41 %	+	9 %
	Ph-			<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>	<u>3ba/4ba</u>
2.047 g	595 mg	1.670 g	25 ml	196 mg	896 mg	+	115 mg
5.0 mmol	5.5 mmol	16.5 mmol		11 %	53 %	+	7 %
	p-Tl-			<u>2bb</u>	<u>3bb</u>	<u>4bb</u>	<u>3bb/4bb</u>
2.047 g	672 mg	557 mg	25 ml	901 mg	526 mg	-	-
5.0 mmol	5.5 mmol	5.5 mmol		50 %	29 %	-	-
	p-Tl-			<u>2bb</u>	<u>3bb</u>	<u>4bb</u>	<u>3bb/4bb</u>
2.047 g	672 mg	1.113 g	25 ml	-	1.502 g	-	-
5.0 mmol	5.5 mmol	11.0 mmol		-	84 %	-	-
	p-Cl-ph-			<u>2bc</u>	<u>3bc</u>	<u>4bc</u>	<u>3bc/4bc</u>
2.047 g	784 mg	557 mg	25 ml	1.24 g	+	+	267 mg
5.0 mmol	5.5 mmol	5.5 mmol		66 %	+	+	14 %
	p-Cl-ph-			<u>2bc</u>	<u>3bc</u>	<u>4bc</u>	<u>3bc/4bc</u>
2.047 g	784 mg	1.113 g	25 ml	235 mg	1.053 g	-	-
5.0 mmol	5.5 mmol	11.0 mmol		12 %	56 %	-	-
	p-Cl-ph-			<u>2bc</u>	<u>3bc</u>	<u>4bc</u>	<u>3bc/4bc</u>
1.410 g	540 mg	1.143 g	18 ml	105 mg	659 mg	-	-
3.4 mmol	3.8 mmol	11.3 mmol		8 %	51 %	-	-
	o-Cl-Ph-			<u>2be</u>	<u>3be</u>	<u>4be</u>	<u>3be/4be</u>
1.227 g	470 mg	334 mg	15 ml	893 mg	-	-	-
3.0 mmol	3.3 mmol	3.3 mmol		79 %	-	-	-
	p-Anis-			<u>2bf</u>	<u>3bf</u>	<u>4bf</u>	<u>3bf/4bf</u>
2.047 g	760 mg	557 mg	20 ml	696 mg	493 mg	-	-
5.0 mmol	5.5 mmol	5.5 mmol		37 %	26 %	-	-

bei Raumtemperatur weitergerührt. Wenn sich kein Niederschlag mehr bildet, wird das Lösungsmittel abgezogen und mit Methanol weiteres Produkt isoliert. Das schwerlösliche 2b wurde mittels Methylenchlorid/Diethylether aus der Mischung 2b/4b abgetrennt. Tabelle 104 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 104 : Reaktion von 1bb mit Phenylhydrazin in Ethanol bei Raumtemperatur, Pyridin als Base

<u>1bb</u>	Ph-NHNH ₂	Pyridin	EtOH	Zeit	<u>2ba</u>	<u>4ba</u>
819 mg 2.0 mmol	238 mg 2.2 mmol	174 mg 2.2 mmol	10 ml	14 d	138 mg 20 %	302 mg 44 %
819 mg 2.0 mmol	238 mg 2.2 mmol	348 mg 4.4 mmol	10 ml	14 d	127 mg 18 %	215 mg 31 %
819 mg 2.0 mmol	238 mg 2.2 mmol	522 mg 6.6 mmol	10 ml	14 d	155 mg 23 %	168 mg 24 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Phenylhydrazin in siedendem Ethanol, Pyridin als Base (Schema 48, Tab. 46, Seite 76)

Verbindung 1bb wurde in Ethanol mit Pyridin und Phenylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produktgemisch abgesaugt werden. Einengen der Mutterlauge brachte mit Methanol weiteres Produkt. Die Abtrennung des unlöslichen Mesoions 2ba aus der Mischung 2ba/4ba erfolgte durch Methylenchlorid / Diethylether. Tabelle 105 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 105 : Reaktion von 1bb mit Phenylhydrazin in siedendem Ethanol, Pyridin als Base

<u>1bb</u>	Ph-NHNH ₂	Pyridin	EtOH	<u>2ba</u>	<u>4ba</u>
1.228 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	261 mg 3.3 mmol	15 ml	310 mg 30 %	260 mg 25 %

Fortsetzung : Tabelle 105

<u>1bb</u>	Ph-NHNH ₂	Pyridin	EtOH	<u>2ba</u>	<u>4ba</u>
1.228 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	522 mg 6.6 mmol	15 ml	343 mg 33 %	228 mg 22 %
1.228 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	783 mg 9.9 mmol	15 ml	371 mg 36 %	200 mg 19 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Phenylhydrazin in Cyclohexan, Triethylamin als Base (Schema 49, Tab.47, Seite 77)

Verbindung 1bb wurde in Cyclohexan mit Triethylamin und Phenylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die ölige Suspension wurde in Methylchlorid gelöst, das Lösungsmittel abgezogen und mit Methanol das unlösliche Mesoion 2ba isoliert. Nach dem Einengen der Mutterlauge, Abtrennen des schwerlöslichen Ammoniumsalzes mit Diethylether/Methylchlorid und Entfernen des Lösungsmittels konnte in mehreren Arbeitsschritten mit Methanol weiteres Produkt gewonnen werden. Auf eine Trennung der Mischung 3ba/4ba wurde verzichtet. Tabelle 106 enthält die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 106 : Reaktion von 1bb mit Phenylhydrazin in Cyclohexan, Triethylamin als Base

<u>1bb</u>	Ph-NHNH ₂	NEt ₃	Chxn	<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>3ba/4ba</u>
819 mg 2.0 mmol	238 mg 2.2 mmol	227 mg 2.2 mmol	10 ml	206 mg 30 %	23 mg 3 %	49 mg 7 %
819 mg 2.0 mmol	238 mg 2.2 mmol	668 mg 6.6 mmol	10 ml	96 mg 14 %	+ +	140 mg 20 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Phenylhydrazin in Cyclohexan, Phenylhydrazin als Base (Schema 49, Tab. 47, Seite 77)

Verbindung 1bb wurde in Cyclohexan mit Phenylhydrazin versetzt, in

einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und aus dem Rückstand mit Methanol Produktgemisch isoliert. Nach Einengen der Mutterlauge, Abtrennen des unlöslichen Hydraziniumsalzes mit Methylenchlorid/Diethylether und Entfernen des Lösungsmittels konnte mit Methanol weiteres Produktgemisch gewonnen werden. Die Trennung erfolgte durch Methylenchlorid/Diethylether. Tabelle 107 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 107 : Reaktion von 1bb mit Phenylhydrazin in siedendem Cyclohexan, Phenylhydrazin als Base

<u>1bb</u>	Ph-NHNH ₂	Chxn	<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>
819 mg 2.0 mmol	476 mg 4.4 mmol	10 ml	242 mg 35 %	- -	120 mg 17 %
819 mg 2.0 mmol	952 mg 8.8 mmol	10 ml	302 mg 44 %	- -	64 mg 9 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Phenylhydrazin in Acetonitril
(Schema 49, Tabelle 47, Seite 77)

Verbindung 1bb wurde in Acetonitril mit Phenylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden konnte das auskristallisierte Hydraziniumsalz nahezu quantitativ mittels Methylenchlorid/Diethylether abgetrennt werden. Die Mutterlauge wurde bei Raumtemperatur 28 Tage lang gerührt, das ausgefallene Produkt 2ba von Zeit zu Zeit abgesaugt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte mit Methanol weiteres Mesoion 2ba isoliert werden. Tabelle 108 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 108 : Reaktion von 1bb mit Phenylhydrazin in Acetonitril

<u>1bb</u>	Ph-NHNH ₂	AcN	<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>
819 mg 2.0 mmol	476 mg 4.4 mmol	10 ml	228 mg 30 %	- -	- -
1.228 g 3.0 mmol	1.071 g 9.9 mmol	15 ml	412 mg 40 %	- -	- -

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit p-Chlorphenylhydrazin in DMSO-d₆ (Schema 50, Seite 78)

409 mg (1.0 mmol) 1bb wurden in 2 ml DMSO-d₆ gelöst, mit 285 mg (2.0 mmol) p-Chlorphenylhydrazin versetzt und sofort ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. Es hatte sich der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 36bc gebildet, welcher unter langsamer Methylmercaptan-Eliminierung zum Mesoion 2bc reagiert. Tabelle 109 enthält die Resonanzsignale des Produktes 2bc^P, sowie zum Vergleich diejenigen der reinen Verbindung 2bc.

Tabelle 109 : ¹³C-NMR-spektroskopische Beobachtung der Reaktion von 1bb mit p-Chlorphenylhydrazin in DMSO-d₆

quart. C-Atome		o-/m-C-Atome		p-C-Atome	
<u>2bc</u> ^P	<u>2bc</u>	<u>2bc</u> ^P	<u>2bc</u>	<u>2bc</u> ^P	<u>2bc</u>
169.1	169.1	129.8	129.8	132.0	131.9
149.2	149.2	129.1	129.1	129.8	129.8
144.6	144.7	128.6	128.5		
136.0	136.1	128.6	128.5		
124.2	124.2	125.4	125.4		
120.9	121.0	115.2	115.2		

Cyclisierung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 35bc bei Raumtemperatur (Schema 51, Tabelle 49, Seite 81)

Verbindung 35bc wurde im Solvens bei Raumtemperatur gerührt. Nach einiger Zeit wurde das Lösungsmittel entfernt und mit Methanol das unlösliche 3bc bzw. Edukt 35bc isoliert. Tabelle 110 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 110 : Cyclisierung von 35bc bei Raumtemperatur

<u>35bc</u>	Lös.m.	Zeit	<u>3bc</u>	Edukt
286 mg 0.5 mmol	EtOH 30 ml	34 d	84 mg 44 %	- -

Fortsetzung : Tabelle 110

<u>35bc</u>	Lös.m.	Zeit	<u>3bc</u>	Edukt
286 mg 0.5 mmol	AcN 30 ml	13 d	92 mg 49 %	- -
286 mg 0.5 mmol	Aceton 20 ml	34 d	89 mg 47 %	- -
286 mg 0.5 mmol	Bzl 5 ml	11 d	- -	42 mg 15 %
286 mg 0.5 mmol	MC1 20 ml	28 d	- -	148 mg 52 %

Cyclisierung des Hydrazonovyl-dithiocarbazinsäureesters 35bc in der Siedehitze (Schema 51, Tabelle 49, Seite 81)

Verbindung 35bc wurde im Lösungsmittel unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung : Ethanol als Solvens : Nach dem Abkühlen konnte 2bc abgesaugt werden. Einengen der Mutterlauge brachte mit Methanol das schwerlösliche 3bc.

Aufarbeitung : Acetonitril als Solvens : Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und mit Methanol das schwerlösliche 3bc isoliert.

Aufarbeitung : Cyclohexan als Solvens : Nach dem Abkühlen konnte das Edukt 35bc abgesaugt werden.

Tabelle 111 zeigt die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse.

Tabelle 111 : Cyclisierung von 35bc in der Siedehitze

<u>35bc</u>	Lös.m.	Zeit	<u>2bc</u>	<u>3bc</u>	Edukt
286 mg 0.5 mmol	EtOH 7 ml	5 h	15 mg 8 %	97 gm 51 %	- -
286 mg 0.5 mmol	AcN 7 ml	5 h	- -	133 mg 70 %	- -
286 g 0.5 mmol	Chxn 7 ml	5 h	- -	- -	255 mg 89 %

Cyclisierung des Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureesters 35bc in DMSO-d₆ (Schema 51, Tabelle 49, Seite 81)

Bei Raumtemperatur : 500 mg (0.9 mmol) 35bc wurden in 2 ml DMSO-d₆ gelöst, 2 Wochen bei Raumtemperatur gehalten und ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. Die Cyclisierung war beendet, das Spektrum zeigte nur Signale der Thioglycolsäure, des Triethylamins sowie des Produktes 3bc^{RT}.

Bei 85 °C : 500 mg (0.9 mmol) 35bc wurden in 2 ml DMSO-d₆ gelöst, 4 Stunden bei 85 °C gehalten und ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. Die Cyclisierung war auch hier beendet, es waren nur die Signale der Thioglycolsäure, des Triethylamins sowie des Produktes 3bc⁸⁵ zu erkennen.

Tabelle 112 enthält die chemischen Verschiebungen der Produkte 3bc^{RT} und 3bc⁸⁵, sowie zum Vergleich diejenigen der reinen Verbindung 3bc. Bei dieser Gegenüberstellung ist allerdings zu beachten, daß 3bc in Deuteriochloroform aufgenommen wurde und daß sowohl 3bc^{RT} als auch 3bc⁸⁵ mit dem in der Lösung vorhandenen Triethylamin eine Säure-Base-Reaktion eingehen können, die die chemischen Verschiebungen von 3bc beeinflusst. Siehe hierzu auch Tabelle 25 von Seite 40.

Tabelle 112 : ¹³C-NMR-spektroskopische Beobachtung der Cyclisierung von 35bc in DMSO-d₆

quart. C-Atome			p-C-Atome			o-/m-C-Atome		
<u>3bc^{RT}</u>	<u>3bc</u>	<u>3bc⁸⁵</u>	<u>3bc^{RT}</u>	<u>3bc</u>	<u>3bc⁸⁵</u>	<u>3bc^{RT}</u>	<u>3bc</u>	<u>3bc⁸⁵</u>
176.7	180.9	177.3	130.7	131.6	130.8	128.9	129.4	129.0
149.0	150.6	149.1	123.1	124.9	123.3	128.8	128.9	128.9
144.1	145.3	144.2				127.6	128.8	127.8
141.8	140.3	141.7				127.5	127.6	127.4
130.3	133.4	130.3				126.7	127.6	126.9
129.6	130.1	129.9				117.9	118.5	117.9

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Methylhydrazin, Methylhydrazin als Base (Schema 52, Tabelle 50, Seite 81)

Verbindung 1bb wurde in Ethanol mit Methylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten konnte das Produkt 3bi

abgesaugt werden. Die Mutterlauge wurde eingeeengt, mit Methylenchlorid / Diethylether das unlösliche Hydraziniumbromid entfernt, das Lösungsmittel abgezogen und mit Methanol weiteres Produkt 3bi isoliert. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 113 zu entnehmen.

Tabelle 113 : Reaktion von 1bb mit Methylhydrazin, Methylhydrazin als Base

<u>1bb</u>	Me-NHNH ₂	EtOH	Zeit	<u>3bi</u>
1.228 g 3.0 mmol	304 mg 6.6 mmol	15 ml	30 '	707 mg 84 %
1.228 g 3.0 mmol	608 mg 13.2 mmol	15 ml	30 '	720 mg 85 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit Methylhydrazin, Triethylamin als Base
(Schema 52, Tabelle 50, Seite 81)

Verbindung 1bb wurde in Ethanol mit Methylhydrazin und Triethylamin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten konnte das Produkt 3bi abgesaugt werden. Die Mutterlauge wurde eingeeengt, das unlösliche Ammoniumsalz mit Diethylether/Methylenchlorid entfernt, das Lösungsmittel abgezogen und mit Methanol weiteres Produkt 3bi isoliert. Tabelle 114 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 114 : Reaktion von 1bb mit Methylhydrazin, Triethylamin als Base

<u>1bb</u>	Me-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>3bi</u>
1.228 g 3.0 mmol	152 mg 3.3 mmol	334 mg 3.3 mmol	15 ml	30 '	731 mg 86 %
1.228 g 3.0 mmol	152 mg 3.3 mmol	668 mg 6.6 mmol	15 ml	30 '	734 mg 87 %
1.228 g 3.0 mmol	152 mg 3.3 mmol	1.002 g 9.9 mmol	15 ml	30 '	714 mg 84 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bb mit N,N-Dimethylhydrazin
(Schema 53, Tabelle 51, Seite 82)

Verbindung 1bb wurde in Ethanol mit N,N-Dimethylhydrazin und Triethylamin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Das auskristallisierte Produkt 2bh wurde von Zeit zu Zeit abgesaugt, die Mutterlauge weitergerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Abtrennen des unlöslichen Ammoniumsalzes mit Diethylether / Methylenchlorid und Einengen der Mutterlauge konnte mit Methanol weiteres Produkt 2bh isoliert werden. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 115 zu entnehmen.

Tabelle 115 : Reaktion von 1bb mit N,N-Dimethylhydrazin

<u>1bb</u>	Me ₂ NNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2bh</u>
1.228 g 3.0 mmol	198 mg 3.3 mmol	334 mg 3.3 mmol	15 ml	3 d	615 mg 69 %
1.228 g 3.0 mmol	198 mg 3.3 mmol	668 mg 6.6 mmol	15 ml	3 d	696 mg 78 %
1.228 g 3.0 mmol	198 mg 3.3 mmol	1.001 g 9.9 mmol	15 ml	3 d	651 mg 73 %

Bildung des Disulfids 30bb (Seite 82)

Verbindung 3bb wurde in der Siedehitze in Methylenchlorid gelöst und dieses langsam durch Methanol ersetzt. Nach dem Abkühlen konnte das gelbe Disulfid 30bb nahezu quantitativ abgesaugt werden. Das Analysenpräparat zersetzte sich bei 177 - 178.5 °C.

Analyse (MW-A-8)

C ₄₂ H ₃₄ N ₈ S ₂	Ber. :	70.56 % C	4.79 % H	15.67 % N	8.97 % S
714.9	Gef. :	70.39 % C	4.76 % H	15.76 % N	8.97 % S

Die Molekulgewichtsbestimmung (osmometrisch in Aceton bei 37 °C) ergab 792.

Charakterisierung der neuen Verbindungen 2bf, 2bg und 3bf

Nr.	Formel	Mol.Gew.	Farbe	Zers.Temp.	Analyse
<u>2bf</u>	$C_{21}H_{18}N_4OS$	374.5	farbl.	179-180 °C	MW-A-7
<u>2bg</u>	$C_{20}H_{15}N_5O_2S$	389.4	h. gelb	229-230 °C	MW-A-5
<u>3bf</u>	$C_{21}H_{18}N_4OS$	374.5	gelb	176-177 °C	MW-A-9
Analyse	MW-A-5 MW-A-7 MW-A-9				
Cber	61.68 %	67.36 %	67.36 %		
Cgef	61.77 %	67.34 %	67.62 %		
Hber	3.88 %	4.85 %	4.85 %		
Hgef	4.02 %	4.79 %	4.97 %		
Nber	17.98 %	14.96 %	14.96 %		
Ngef	18.14 %	14.85 %	14.84 %		
Sber	8.23 %	8.56 %	8.56 %		
Sgef	8.27 %	8.59 %	8.52 %		

4.4.2. 2-(CARBOXYMETHYLTHIO)-4-METHYL-5-PHENYL-1.3.4-THIADIAZOLI-
UMBROMID 1db

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit Arylhydrazinen,
Arylhydrazin als Base (Schema 54, Tabelle 52, Seite 83)

Verbindung 1db wurde in Ethanol mit Arylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Von Zeit zu Zeit konnte das Produkt 2da bzw. die Mischung 2db/3db abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das unlösliche Hydraziniumbromid mit Methylenchlorid/Diethylether entfernt, die Mutterlauge eingeeengt und mit Methanol weiteres Produkt 3d gewonnen. Die Mischung 2db/3db konnte aufgrund der Schwerlöslichkeit des Mesoions 2db mittels Methylenchlorid/Diethylether getrennt werden. Tabelle 116 enthält die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 116 : Reaktion von 1db mit Arylhydrazinen, Arylhydrazin als Base

1db	Ar-NHNH ₂	EtOH	Zeit	2d	3d
	Ph-			2da	3da
1.042 g	714 mg	15 ml	3 d	508 mg	-
3.0 mmol	6.6 mmol			60 %	-
	p-Tl-			2db	3db
1.042 g	806 mg	15 ml	4 d	300 mg	129 mg
3.0 mmol	6.6 mmol			34 %	15 %

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit Arylhydrazinen bei
Raumtemperatur, Triethylamin als Base (Schema 54, Tab.52, S. 83)

Verbindung 1db wurde in Ethanol mit Arylhydrazin und Triethylamin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Von Zeit zu Zeit konnte das Produkt 2d bzw. das Gemisch 2d/3d abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das unlösliche Ammoniumbromid mit Diethylether/Methylenchlorid entfernt, die Mutterlauge eingeeengt und mit Methanol weiteres Produkt 3d isoliert. Die Mischung 2d/3d konnte wegen der Schwerlöslichkeit des Mesoions 2d mittels Methylenchlorid/Diethylether getrennt werden. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 117 zu entnehmen.

Tabelle 117 : Reaktion von 1db mit Arylhydrazinen bei Raumtemperatur, Triethylamin als Base

<u>1db</u>	Ar-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2d</u>	<u>3d</u>
	Ph-				<u>2da</u>	<u>3da</u>
1.042 g	357 mg	334 mg	15 ml	5 d	511 mg	-
3.0 mmol	3.3 mmol	3.3 mmol			60 %	-
	Ph-				<u>2da</u>	<u>3da</u>
1.042 g	357 mg	668 mg	15 ml	5 d	566 mg	87 mg
3.0 mmol	3.3 mmol	6.6 mmol			67 %	10 %
	Ph-				<u>2da</u>	<u>3da</u>
1.042 g	357 mg	1.002 g	15 ml	5 d	558 mg	86 mg
3.0 mmol	3.3 mmol	9.9 mmol			66 %	10 %
	p-Tl-				<u>2db</u>	<u>3db</u>
1.042 g	403 mg	334 mg	15 ml	4 d	344 mg	256 mg
3.0 mmol	3.3 mmol	3.3 mmol			39 %	29 %
	p-Cl-ph-				<u>2dc</u>	<u>3dc</u>
1.042 g	470 mg	334 mg	15 ml	5 d	360 mg	108 mg
3.0 mmol	3.3 mmol	3.3 mmol			38 %	11 %
	p-Cl-ph-				<u>2dc</u>	<u>3dc</u>
1.042 g	470 mg	668 mg	15 ml	5 d	591 mg	55 mg
3.0 mmol	3.3 mmol	6.6 mmol			62 %	6 %
	p-Cl-ph-				<u>2dc</u>	<u>3dc</u>
1.042 g	470 mg	1.002 g	15 ml	5 d	615 mg	22 mg
3.0 mmol	3.3 mmol	9.9 mmol			65 %	2 %

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit Phenylhydrazin in der Siedehitze (Schema 54, Tabelle 52, Seite 83)

Verbindung 1db wurde in Ethanol mit Arylhydrazin und Triethylamin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produkt 2da abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das unlösliche Ammoniumbromid mit Diethylether / Methylenchlorid entfernt, die Mutterlauge eingeeengt und mit Methanol 3ba isoliert. Tabelle 118 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 118 : Reaktion von 1db mit Phenylhydrazin (Siedehitze)

<u>1db</u>	Ph-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2da</u>	<u>3da</u>
1.042 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	334 mg 3.3 mmol	15 ml	7 h	643 mg 76 %	25 mg 3 %
1.042 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	668 mg 6.6 mmol	15 ml	7 h	645 mg 76 %	45 mg 5 %
1.042 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	1.002 g 9.9 mmol	15 ml	7 h	676 mg 80 %	66 mg 8 %

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit p-Chlorphenylhydrazin in DMSO-d₆
(Schema 55, Seite 84)

347 mg (1.0 mmol) 1db wurden in 2 ml DMSO-d₆ gelöst, mit 285 mg (2.0 mmol) p-Chlorphenylhydrazin versetzt und sofort ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. Es hatte sich der p-Chlorphenylhydrazonoyldithiocarbazinsäureester 36dc gebildet, welcher bei Raumtemperatur unter Abspaltung der Thioglycolsäure zum Mesoion 2dc reagiert. Nach der ersten Spektrenaufzeichnung wurde die Mischung 6 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und dann erneut vermessen. Die Cyclisierung war beendet, das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte nur Signale des Mesoions 2dc, der Thioglycolsäure und des Hydraziniumbromids. In Tabelle 119 sind die chemischen Verschiebungen des Produktes 2dc^P sowie zum Vergleich diejenigen der reinen Verbindung 2dc enthalten.

Tabelle 119 : ¹³C-NMR-spektroskopische Beobachtung der Reaktion von 1db mit p-Chlorphenylhydrazin in DMSO-d₆

quart. C-Atome		p-C-Atom		o-/m-C-Atome	
<u>2dc</u> ^P	<u>2dc</u>	<u>2dc</u> ^P / <u>2dc</u>	132.0/132.0	<u>2dc</u> ^P	<u>2dc</u>
168.6	168.7	sp ³ -C-Atome		129.5	129.5
148.6	148.6			128.8	128.8
144.7	144.8			128.5	128.4
124.0	123.9			114.8	114.8
120.5	120.6	<u>2dc</u> ^P / <u>2dc</u>	37.9/37.8		

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1db mit Methylhydrazin
(Schema 56, Seite 86)

946 g (2.7 mmol) 1db wurden in 15 ml Ethanol mit 304 mg (6.6 mmol) Methylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten konnte das Produkt 3di abgesaugt werden (213 mg, 36 %). Das Lösungsmittel wurde teilweise abgezogen und weiteres Produkt 3di (123 mg, 21 %) isoliert, dann vollständig eingeengt und das unlösliche Hydraziniumbromid mit Diethylether abgetrennt. Nach dem Konzentrieren der Mutterlauge ließ sich mit Methanol weiteres 3di (50 mg, 8 %) gewinnen.

Charakterisierung der neuen Verbindungen 3da und 3dc

Nr.	Formel	Mol.Gew.	Farbe	Zers.Temp.	Analyse
<u>3da</u>	$C_{15}H_{14}N_4S$	282.4	gelb	164 - 165 °C	MW-A-25
<u>3dc</u>	$C_{15}H_{13}ClN_4S$	316.8	gelb	173 - 174 °C	MW-A-22

Analyse	Cber Cgef	Hber Hgef	Nber Ngef	Sber Sgef
MW-A-22	56.87 %	4.14 %	17.68 %	10.12 %
	56.74 %	4.32 %	17.85 %	10.15 %
MW-A-25	63.81 %	5.00 %	19.84 %	11.36 %
	63.89 %	4.96 %	19.54 %	11.32 %

4.5. REAKTIONEN DER 2-(METHOXYCARBONYLMETHYLTHIO)-1.3.4-THIA-DIAZOLIUMBROMIDE 1

4.5.1. 2-(METHOXYCARBONYLMETHYLTHIO)-4.5-DIPHENYL-1.3.4-THIADIAZOLIUMBROMID 1bc

Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37
(Schema 57, Tabelle 54, Seite 87)

1bc wurde im Alkohol mit Arylhydrazin und der Base versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einiger Zeit konnte das analysenreine Produkt 37 abgesaugt werden. Tabelle 120 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse, Tabelle 121 die Analysendaten.

Tabelle 120 : Darstellung der Hydrazonoyl-dithiocarbazinester 37

<u>1bc</u>	<u>Ar-NHNH₂</u>	<u>NEt₃</u>	<u>R'OH</u>	<u>Zeit</u>	<u>37</u>
847 mg 2.0 mmol	p-Tl- 611 mg 5.0 mmol	- -	MeOH 10 ml	45'	<u>37ab</u> 700 mg 71 %
5.101 g 12.0 mmol	p-Tl- 3.054 g 25.0 mmol	- -	EtOH 50 ml	50'	<u>37bb</u> 5.765 g 94 %
847 mg 2.0 mmol	p-Tl- 611 mg 5.0 mmol	223 mg 2.2 mmol	EtOH 10 ml	20'	<u>37bb</u> 783 mg 77 %
1.270 g 3.0 mmol	p-Anis- 914 mg 6.6 mmol	- -	EtOH 15 ml	90'	<u>37bf</u> 1.421 g 90 %

Tabelle 121 : Analysen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37

Nr.	Formel	Mol.Gew.	Farbe	Zers.Temp.	Analyse
<u>37bb</u>	$C_{26}H_{30}N_4O_3S_2$	510.68	vergilbt	90-92 °C	MW-A-11
<u>37bf</u>	$C_{26}H_{30}N_4O_4S_2$	526.68	vergilbt	88-90 °C	MW-A-12

Analyse	Cber Cgef	Hber Hgef	Nber Ngef	Sber Sgef
MW-A-11	61.15 % 61.36 %	5.92 % 5.75 %	10.97 % 10.95 %	12.56 % 12.55 %
MW-A-12	59.29 % 59.36 %	5.74 % 5.84 %	10.64 % 10.50 %	12.18 % 12.30 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bc mit Arylhydrazinen. Arylhydrazin als Base (Schema 58, Tabelle 55, Seite 88)

1bc wurde in Ethanol mit Arylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produkt 2b abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das unlösliche Hydraziniumbromid mit Methylenchlorid/Diethylether entfernt, die Mutterlauge eingeeengt und mit Methanol das Produkt 4b isoliert. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 122 zu entnehmen.

Tabelle 122 : Reaktion von 1bc mit Arylhydrazinen, Arylhydrazin als Base

<u>1bc</u>	Ar-NHNH ₂	EtOH	Zeit	<u>2b</u>	<u>4b</u>
847 mg 2.0 mmol	Ph- 476 mg 4.4 mmol	10 ml	15'	<u>2ba</u> 415 mg 60 %	<u>4ba</u> 50 mg 7 %

Fortsetzung : Tabelle 122

<u>1bc</u>	Ar-NHNH ₂	EtOH	Zeit	<u>2b</u>	<u>4b</u>
847 mg 2.0 mmol	Ph- 714 mg 6.6 mmol	10 ml	15'	<u>2ba</u> 419 mg 61 %	<u>4ba</u> 11 mg 2 %
847 mg 2.0 mmol	Ph- 952 mg 8.8 mmol	10 ml	15'	<u>2ba</u> 450 mg 65 %	<u>4ba</u> 12 mg 2 %
847 mg 2.0 mmol	p-Tl- 537 mg 4.4 mmol	10 ml	20'	<u>2bb</u> 482 mg 67 %	<u>4bb</u> 57 mg 8 %
847 mg 2.0 mmol	p-Tl- 806 mg 6.6 mmol	10 ml	20'	<u>2bb</u> 497 mg 69 %	<u>4bb</u> - -
847 mg 2.0 mmol	p-Tl- 1.075 g 8.8 mmol	10 ml	20'	<u>2bb</u> 469 mg 65 %	<u>4bb</u> - -
1.693 g 4.0 mmol	p-Cl-ph- 1.254 g 8.8 mmol	20 ml	30'	<u>2bc</u> 1.032 g 68 %	<u>4bc</u> 206 mg 14 %
1.693 g 4.0 mmol	m-Cl-ph- 1.254 g 8.8 mmol	20 ml	30'	<u>2bd</u> 632 mg 42 %	<u>4bd</u> 346 mg 23 %
1.693 g 4.0 mmol	o-Cl-ph- 1.254 g 8.8 mmol	20 ml	30'	<u>2be</u> 919 mg 61 %	<u>4be</u> - -
1.693 g 4.0 mmol	p-Anis- 1.216 g 8.8 mmol	20 ml	30'	<u>2bf</u> 947 mg 63 %	<u>4bf</u> 78 mg 5 %

Reaktion des 4,5-Diphenylbromids 1bc mit p-Tolylhydrazin, Pyridin als Base (Schema 58, Tabelle 55, Seite 88)

1bc wurde in Ethanol mit Pyridin und p-Tolylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß

gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produkt 2bb abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das unlösliche Pyridiniumbromid mit Diethylether entfernt, die Mutterlauge eingeeengt und mit Methanol das Produkt 4bb isoliert. Tabelle 123 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 123 : Reaktion von 1bc mit p-Tolylhydrazin, Base = Pyridin

<u>1bc</u>	p-Tl-NHNH ₂	Pyridin	EtOH	Zeit	<u>2bb</u>	<u>4bb</u>
1.270 g 3.0 mmol	403 mg 3.3 mmol	261 mg 3.3 mmol	15 ml	25'	441 mg 41 %	240 mg 22 %
1.270 g 3.0 mmol	403 mg 3.3 mmol	522 mg 6.6 mmol	15 ml	25'	500 mg 47 %	160 mg 15 %
1.270 g 3.0 mmol	403 g 3.3 mmol	783 mg 9.9 mmol	15 ml	25'	489 mg 46 %	114 mg 11 %

Reaktion des 4.5-Diphenylbromids 1bc mit Arylhydrazinen, Triethylamin als Base
(Schema 58, Tabelle 55, Seite 88)

1bc wurde in Ethanol mit Arylhydrazin und Triethylamin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produkt 2b abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das unlösliche Ammoniumbromid mit Diethylether/Methylenchlorid entfernt, die Mutterlauge eingeeengt und mit Methanol Produkt 2b bzw. 3b isoliert. Bei der Reaktion mit Phenylhydrazin und 1.1 Äquivalenten Triethylamin konnte durch erneutes Einengen der Mutterlauge mit Methanol Produkt 4ba gewonnen werden. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 124 zu entnehmen.

Tabelle 124 : Reaktion von 1bc mit Arylhydrazinen, Triethylamin als Base

<u>1bc</u>	Ar-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>
	Ph-				<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>
1.270 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	334 mg 3.3 mmol	15 ml	25'	325 mg 32 %	297 mg 29 %	120 mg 12 %

Fortsetzung : Tabelle 124

<u>1bc</u>	Ar-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2b</u>	<u>3b</u>	<u>4b</u>
	Ph-				<u>2ba</u>	<u>3ba</u>	<u>4ba</u>
1.270 g	357 mg	668 mg	15 ml	25'	50 mg	666 mg	-
3.0 mmol	3.3 mmol	6.6 mmol			5 %	65 %	-
	p-Tl-				<u>2bb</u>	<u>3bb</u>	<u>4bb</u>
1.270 g	403 mg	334 mg	15 ml	25'	574 mg	-	-
3.0 mmol	3.3 mmol	3.3 mmol			53 %	-	-
	p-Tl-				<u>2bb</u>	<u>3bb</u>	<u>4bb</u>
1.270 g	403 mg	668 mg	15 ml	25'	67 mg	585 mg	-
3.0 mmol	3.3 mmol	6.6 mmol			7 %	57 %	-
	p-Tl-				<u>2bb</u>	<u>3bb</u>	<u>4bb</u>
1.270 g	403 mg	1.002 g	15 ml	25'	9 mg	601 mg	-
3.0 mmol	3.3 mmol	9.9 mmol			1 %	58 %	-

Reaktion der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b mit Mesitonitriloxid
(Schema 59, Tabelle 56, Seite 89)

Mesitonitriloxid⁴ wurde im Solvens mit dem Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b versetzt und unter Rückfluß gekocht. Die Mutterlauge wurde eingeeengt, mit Diethylether das schwerlösliche Mesoion 17b isoliert, das Solvens abgezogen und der Rückstand mit Methanol aufgenommen. Im Fall des Eduktes 37bb konnte nur Mesityl-isothiocyanat gewonnen werden, im Fall des Eduktes 37bf dagegen noch das Produkt 38bf. Die Reinigung des Produktes 38bf erfolgte durch Unlösen aus Methylenchlorid/Ethanol, die der Mesoionen 17b aus Methylenchlorid/Diethylether. Tabelle 125 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse, Tabelle 126 die Analysendaten.

Tabelle 125 : Reaktion von 37b mit Mesitonitriloxid

<u>37b</u>	ArCNO	Lös.m.	Zeit	<u>17b</u>	<u>38b</u>
<u>37bb</u>				<u>17bb</u>	<u>38bb</u>
1.532 g	645 mg	Chxn	4 h	200 mg	-
3.0 mmol	4.0 mmol	15 ml		20 %	-

Fortsetzung : Tabelle 125

<u>37b</u>	ArCNO	Lös.m.	Zeit	<u>17b</u>	<u>38b</u>
<u>37bb</u>				<u>17bb</u>	<u>38bb</u>
1.532 g	645 mg	EtOH	4 h	524 mg	-
3.0 mmol	4.0 mmol	40 ml		51 %	-
<u>37bf</u>				<u>17bf</u>	<u>38bf</u>
1.580 g	645 mg	Chxn	4 h	182 mg	610 mg
3.0 mmol	4.0 mmol	40 ml		17 %	40 %
<u>37 bf</u>				<u>17bf</u>	<u>38bf</u>
1.580 g	645 mg	EtOH	4 h	369 mg	293 mg
3.0 mmol	4.0 mmol	15 ml		34 %	19 %

Tabelle 126 : Charakterisierung der Produkte 17bb, 17bf und 38bf

Nr.	Formel	Mol.Gew.	Farbe	Zers.Temp.	Analyse
<u>17bb</u>	$C_{21}H_{18}N_4O$	342.4	farbl.	243-244 °C	MW-A-14
<u>17bf</u>	$C_{21}H_{18}N_4O_2$	358.4	farbl.	213-214 °C	MW-A-15
<u>38bf</u>	$C_{26}H_{30}N_4O_5S$	510.6	vergilbt	97-98 °C	MW-A-45

Analyse	Cber Cgef	Hber Hgef	Nber Ngef	Sber Sgef
MW-A-14	73.67 % 73.66 %	5.30 % 5.39 %	16.36 % 16.13 %	- -
MW-A-15	70.38 % 70.05 %	5.06 % 5.17 %	15.63 % 15.54 %	- -
MW-A-45	61.16 % 61.25 %	5.92 % 5.97 %	10.97 % 10.82 %	6.28 % 6.27 %

Trockene Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b
(Schema 60, Tabelle 58, Seite 91)

Die Substanz wurde knapp über ihren Zersetzungspunkt erhitzt, einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten und nach dem Abkühlen in Methylenchlorid aufgenommen. Mit Diethylether konnte das Mesoion 2b ausgefällt werden. Die Mutterlauge wurde eingeeengt und mit Methanol das Produkt 4b gewonnen. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 127 zu entnehmen.

Tabelle 127 : Trockene Thermolyse von 37b

<u>37b</u>	Temp.	Zeit	<u>2b</u>	<u>4b</u>
<u>37bb</u> 511 mg 1.0 mmol	100 °C	30'	<u>2bb</u> 160 mg 45 %	<u>4bb</u> 75 mg 21 %
<u>37bf</u> 1.580 g 3.0 mmol	90 °C	20'	<u>2bf</u> 604 mg 54 %	<u>4bf</u> 118 mg 11 %

Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37 b in der Siedehitze diverser Lösungsmittel (Schema 60, Tab. 58, S. 91)

37b wurde im Lösungsmittel zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung : Ethanol bzw. Acetonitril als Solvens : Nach dem Abkühlen konnte Produkt 2b abgesaugt werden. Die Mutterlauge wurde etwas eingeeengt, das auskristallisierte Gemisch 2b/4b abgesaugt, das Solvens vollständig entfernt und mit Methanol 4b gewonnen.

Aufarbeitung : Cyclohexan als Solvens : Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit Methanol 4bb bzw. eine Mischung 2bf / 4bf isoliert. Nach Einengen der Mutterlauge konnte mit Methanol weiteres 4b gewonnen werden.

Die Mischung 2b/4b wurde durch Methylenchlorid / Diethylether getrennt, da das Mesoion 2b in Diethylether extrem schwerlöslich ist. Tabelle 128 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 128 : Thermolysen von 37b in diversen Lösungsmitteln

<u>37b</u>	Lös.m.	Zeit	<u>2b</u>	<u>4b</u>
<u>37bb</u> 1.532 g 3.0 mmol	EtOH 15 ml	7 h	<u>2bb</u> 753 mg 70 %	<u>4bb</u> 68 mg 6 %
<u>37bb</u> 609 mg 1.2 mmol	AcN 10 ml	2 h	<u>2bb</u> 287 mg 67 %	<u>4bb</u> 63 mg 15 %
<u>37bb</u> 511 mg 1.0 mmol	Chxn 10 ml	5 h	<u>2bb</u> - -	<u>4bb</u> 309 mg 85 %
<u>37bf</u> 1.580 g 3.0 mmol	EtOH 30 ml	3 h	<u>2bf</u> 631 mg 56 %	<u>4bf</u> - -
<u>37bf</u> 1.580 g 3.0 mmol	AcN 30 ml	3 h	<u>2bf</u> 583 mg 52 %	<u>4bf</u> - -
<u>37bf</u> 1.580 g 3.0 mmol	Chxn 30 ml	3 h	<u>2bf</u> 230 mg 21 %	<u>4bf</u> 266 mg 24 %

Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b in DMSO-d₆
(Schema 60, Tabelle 58, Seite 91)

511 mg (1.0 mmol) 37bb bzw. 526 mg (1.0 mmol) 37bf wurden in 2 ml DMSO-d₆ gelöst, 30 Minuten bei 85 °C gehalten und ¹³C-NMR-spektroskopisch vermessen. In beiden Fällen war die Cyclisierung fast vollständig abgelaufen, Hauptprodukt war das Mesoion 2bb bzw. 2bf, Verbindung 4b wurde nur in Spuren gebildet. Die Intensitäten der Resonanzsignale von 4b waren so gering, daß die zugehörigen chemischen Verschiebungen teilweise von Hand vermessen werden mußten. Diese Signale sind mit " x " gekennzeichnet. Tabelle 129 enthält die chemischen Verschiebungen der Produkte 2bb^P, 2bf^P, 4bb^P und 4bf^P, sowie zum Vergleich diejenigen der reinen Komponenten 2bb, 2bf, und 4bb. Von Verbindung 4bf stand allerdings kein ¹³C-NMR-Spektrum zur Verfügung, hier wurden Substituenteninkremente ¹⁶⁻¹⁸ auf die chemischen Verschiebungen von 4ba angewendet und somit für Vergleichszwecke die unter 4bf^S angeführten Werte erhalten.

Tabelle 129 : ^{13}C -NMR-spektroskopische Beobachtung der Thermolyse von 37b in DMSO- d_6

Edukt	<u>37bb</u>				<u>37bf</u>			
Produkt	<u>2bb</u>	<u>2bb^P</u>	<u>4bb^P</u>	<u>4bb</u>	<u>2bf</u>	<u>2bf^P</u>	<u>4bf^P</u>	<u>4bf^S</u>
quart. Kohlen- stoffe	169.3	169.4	157.7*	157.5	169.2	169.3	158.1*	157.5
	149.1	149.1	148.2	148.1	153.8	154.0	154.9	156.5
	143.3	143.4	146.9	146.9	148.9	149.0	149.0	148.1
	136.1	136.2	137.4	137.3	139.2	139.2	145.7*	147.2
	129.1	129.2	134.6	134.6	136.1	136.2	131.9	131.6
	121.2	121.2	129.9	129.8	121.2	121.2	129.7	129.7
o-/m- Kohlen- stoffe	129.8	129.9	129.2	129.2	129.9	129.9	129.2	129.2
	129.2	129.2	129.2	129.2	129.1	129.2	128.6	128.6
	129.1	129.2	128.6	128.6	128.5	128.6	125.5	125.9
	128.5	128.6	125.8	125.8	125.5	125.5	121.2	121.3
	125.5	125.5	120.5	120.5	115.1	115.2	113.8	113.8
	113.5	113.6	113.6	113.5	114.0	114.1	113.4	113.6
p-C- Atome	131.8	131.8	?	130.5	131.8	131.9	?	130.7
	129.8	129.9	?	119.2	129.6	129.7	?	119.2
sp ³ -C	20.0	20.1	20.1	20.4	55.1	55.2	55.5	?

Thermolyse der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 37b unter Ba-
senszusatz in DMSO- d_6 (Schema 61, Seite 92)

511 mg (1.0 mmol) 37bb bzw. 527 mg (1.0 mmol) 37bf wurden in 2 ml DMSO- d_6 gelöst, jeweils mit 202 mg (2.0 mmol) Triethylamin versetzt, 45 Minuten bei 85 °C gehalten und ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Cyclisierung war in beiden Fällen fast vollständig abgelaufen, einziges Reaktionsprodukt war das 1.4-Dihydrotetrazin-thion 3bb bzw. 3bf. Tabelle 130 zeigt die chemischen Verschiebungen der Produkte 3bb^P und 3bf^P, sowie zum Vergleich diejenigen der reinen Komponenten 3bb und 3bf. Bei dieser Gegenüberstellung ist allerdings zu beachten, daß sowohl 3bb^P als auch 3bf^P mit dem in der Lösung befindlichen Triethylamin eine Säure-Base-Reaktion eingehen kann und somit die Resonanzsignale verändert werden können. Siehe hierzu auch Tabelle 25 von Seite 40.

Tabelle 130 : ^{13}C -NMR-spektroskopische Beobachtung der Thermolyse 37b unter Basenzusatz in DMSO- d_6

Edukt	<u>37bb</u>		<u>37bf</u>	
Produkt	<u>3bb^p</u>	<u>3bb</u>	<u>3bf^p</u>	<u>3bf</u>
quart. Kohlen- stoffe	177.5	180.2	178.7	180.2
	148.1	149.3	157.7	158.2
	144.6	145.5	148.8	149.2
	140.7	139.4	145.0	145.5
	135.1	136.6	135.8	134.9
	130.7	130.0	130.5	130.1
o-/m- Kohlen- stoffe	129.0	129.3	129.1	129.3
	129.0	129.1	128.9	129.1
	128.4	128.9	127.4	127.8
	127.4	126.9	127.2	126.9
	125.5	126.2	117.9	118.1
	117.7	118.0	113.4	113.6
p-C- Atome	130.7	131.4	130.9	131.4
	123.1	124.4	123.6	124.4
sp ³ -C	20.6	20.5	55.3	55.2

4.5.2. 2-(METHOXYCARBONYLMETHYLTHIO)-4-METHYL-5-PHENYL-1.3.4-THIADIAZOLIUMBROMID 1dc

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1dc mit Phenylhydrazin in der Siedehitze, Phenylhydrazin als Base (Schema 62, Tab. 61, S.95)

1dc wurde in Ethanol mit Phenylhydrazin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Mesoion 2da abgesaugt werden. Das Lösungsmittel wurde entfernt, mit Methylenchlorid/Diethylether das unlösliche Hydraziniumbromid abgetrennt, die Mutterlauge eingeengt und mit Methanol das schwerlösliche Produkt 3da isoliert. Tabelle 131 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 131 : Reaktion von 1dc mit Phenylhydrazin in der Siedehitze, Phenylhydrazin als Base

<u>1dc</u>	Ph-NHNH ₂	EtOH	Zeit	<u>2da</u>	<u>3da</u>
1.084 g 3.0 mmol	714 mg 6.6 mmol	15 ml	30'	600 mg 71 %	12 mg 1 %
1.084 g 3.0 mmol	1.071 g 9.9 mmol	15 ml	30'	570 mg 67 %	- -
1.084 g 3.0 mmol	1.428 g 13.2 mmol	15 ml	30'	563 mg 67 %	- -

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1dc mit Phenylhydrazin bei Raumtemperatur, Triethylamin als Base
(Schema 62, Tabelle 61, Seite 95)

1.084 g (3.0 mmol) 1dc wurde in 15 ml Ethanol mit 357 mg (3.3 mmol) Phenylhydrazin und 334 mg (3.3 mmol) Triethylamin versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt 2da (660 mg 78 %) konnte abgesaugt werden. Nach Einengen der Mutterlauge, Abtrennen des unlöslichen Ammoniumbromids mit Diethylether/Methylenchlorid und Entfernen des Lösungsmittels konnte aus dem Rückstand mit Methanol keine weiteres Produkt isoliert werden.

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1dc mit Phenylhydrazin in der Siedehitze, Triethylamin als Base
(Schema 62, Tabelle 61, Seite 95)

1dc wurde in Ethanol mit Phenylhydrazin und Triethylamin versetzt, in einem vorgeheizten Ölbad zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen konnte das Produkt 2da abgesaugt werden. Nach Einengen der Mutterlauge, Abtrennen des unlöslichen Ammoniumbromids mit Diethylether/Methylenchlorid und Entfernen des Lösungsmittels konnte aus dem Rückstand mit Methanol kein weiteres Produkt isoliert werden. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind Tabelle 132 zu entnehmen.

Tabelle 132 : Reaktion von 1dc mit Phenylhydrazin in der Siedehitze, Triethylamin als Base

<u>1dc</u>	Ph-NHNH ₂	NEt ₃	EtOH	Zeit	<u>2da</u>
1.084 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	334 mg 3.3 mmol	15 ml	30'	660 mg 78 %
1.084 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	668 mg 6.6 mmol	15 ml	30'	348 mg 41 %
1.084 g 3.0 mmol	357 mg 3.3 mmol	1.002 g 9.9 mmol	15 ml	30'	269 mg 32 %

Reaktion des 4-Methyl-5-phenyl-bromids 1dc mit p-Tolylhydrazin
(Schema 62, Tabelle 61, Seite 95)

1.084 g (3.0 mmol) 1dc wurden in 15 ml Ethanol mit 916 mg (7.5 mmol) p-Tolylhydrazin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 Tagen konnten 410 mg (46 %) 2db abgesaugt werden. Die Mutterlauge wurde eingeeengt, das unlösliche Hydraziniumbromid mit Methylenchlorid/Diethylether entfernt, das Lösungsmittel abgezogen und mit Methanol 72 mg (8 %) 3db isoliert.

4.6. REAKTIONEN DER 4-AMINO-1.2.4-TRIAZOLIUM-3-THIOLATE 2

Darstellung der 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-olate 17 (Schema 63, Tabelle 62, Seite 96)

Verbindung 2 wurde in Acetonitril mit Mesitonitriloxid 4 versetzt und bei Raumtemperatur gerührt bzw. unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion konnte das Produkt 17 abgesaugt werden. Die Mutterlauge wurde eingeeengt und mit Methylenchlorid / Diethylether weiteres Produkt 17 isoliert. Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Methylenchlorid/Diethylether. Tabelle 133 zeigt die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse, Tabelle 134 die Analysendaten der neuen Verbindungen. Die Analyse vom Produkt 17dg (MW-A-46) ist zwar falsch, für einen erneuten Versuch stand keine Zeit mehr zur Verfügung, aber das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt keinerlei Verunreinigungen.

Tabelle 133 : Darstellung der Mesoionen 17

<u>2</u>	ArCNO	AcN	Temp.	Zeit	<u>17</u>
<u>2ba</u> 689 mg 2.0 mmol	403 mg 2.5 mmol	20 ml	R.T.	1 d	<u>17ba</u> 606 mg 92 %
<u>2bb</u> 1.792 g 5.0 mmol	1.008 g 6.3 mmol	25 ml	R.T.	1 d	<u>17bb</u> 1.484 g 87 %
<u>2bc</u> 1.032 g 2.7 mmol	645 mg 4.0 mmol	27 ml	R.T.	2 d	<u>17bc</u> 940 mg 95 %
<u>2bd</u> 632 mg 1.7 mmol	411 mg 2.6 mmol	17 ml	R.T.	2 d	<u>17bd</u> 571 mg 94 %
<u>2be</u> 919 mg 2.4 mmol	580 mg 3.6 mmol	24 ml	R.T.	2 d	<u>17be</u> 830 mg 94 %

Fortsetzung : Tabelle 133

<u>2</u>	ArCNO	AcN	Temp.	Zeit	<u>17</u>
<u>2bf</u> 947 mg 2.5 mmol	600 mg 3.7 mmol	25 ml	R.T.	2 d	<u>17bf</u> 880 mg 97 %
<u>2bg</u> 389 mg 1.0 mmol	242 mg 1.5 mmol	10 ml	R.T.	2 d	<u>17bg</u> 323 mg 87 %
<u>2da</u> 1.520 g 4.0 mmol	1.301 g 8.1 mmol	50 ml	R.T.	2 d	<u>17da</u> 1.000 g 94 %
<u>2db</u> 1.267 g 4.3 mmol	870 mg 5.4 mmol	22 ml	Δ	6 h	<u>17db</u> 1.099 g 91 %
<u>2dg</u> 981 mg 3.0 mmol	725 mg 4.5 mmol	15 ml	Δ	6 h	<u>17dg</u> 880 mg 94 %

Tabelle 134 : Charakterisierung der neuen Verbindungen 17

Nr.	Formel	Mol.Gew.	Farbe	Zers.Temp.	Analyse
<u>17bc</u>	$C_{20}H_{15}ClN_4O$	362.8	farblos	260-261 °C	MW-A-13
<u>17bd</u>	$C_{20}H_{15}ClN_4O$	362.8	farblos	233-234 °C	MW-A-29
<u>17be</u>	$C_{20}H_{15}ClN_4O$	362.8	farblos	251-252 °C	MW-A-30
<u>17bg</u>	$C_{20}H_{15}N_5O_3$	373.4	vergilbt	312-313 °C	MW-A-16
<u>17db</u>	$C_{16}H_{16}N_4O$	280.3	farblos	234-235 °C	MW-A-37
<u>17dg</u>	$C_{15}H_{13}N_5O_3$	311.3	vergilbt	ab 170 °C	MW-A-46

Fortsetzung : Tabelle 134

Analyse	Cber Cgef	Hber Hgef	Nber Ngef
MW-A-13	66.21 % 66.56 %	4.17 % 4.37 %	15.44 % 15.63 %
MW-A-16	64.34 % 64.44 %	4.05 % 4.27 %	18.76 % 18.87 %
MW-A-29	66.21 % 66.67 %	4.17 % 4.66 %	15.44 % 15.23 %
MW-A-30	66.21 % 66.59 %	4.17 % 4.31 %	15.44 % 15.19 %
MW-A-37	68.55 % 68.49 %	5.75 % 5.58 %	19.99 % 19.98 %
MW-A-46	57.88 % 54.74 %	4.21 % 4.51 %	22.50 % 20.14 %

5. ZUSAMMENFASSUNG

1. 2-Alkylthio-4.5-diaryl-1.3.4-thiadiazoliumhalogenide werden von Arylhydrazinen in der 5-Position angegriffen und bilden unter Halogenwasserstoff-Abstraktion N^2 -Aryl- N^2 -hydrazonoyl-dithiocarbazinsäurealkylester. Diese Ester besitzen E-Konfiguration, liegen in DMSO in zwei Konformationen vor und cyclisieren unter milden Bedingungen unter Alkanthiol-Eliminierung zu 4-Arylamino-1.5-diaryl-1.2.4-triazolium-3-thiolaten und 3.5-Diaryl-1.3.4-thiadiazol-2-on-hydrazonen. Diese Cyclisierung wird in beiden Fällen durch einen nucleophilen Angriff des Thionschwefels am Hydrazidinkohlenstoff eingeleitet und zeigt eine starke Abhängigkeit der Produktbildung von den Reaktionsbedingungen.

2. Triethylamin kann die E-Konfiguration der aus den 2-Alkylthio-4.5-diaryl-1.3.4-thiadiazoliumhalogeniden mit Arylhydrazinen hervorgegangenen N^2 -Aryl- N^2 -hydrazonoyl-dithiocarbazinsäurealkylester in die Z-Konfiguration überführen. Aus dieser Z-Konfiguration erfolgt die Cyclisierung unter Alkanthiol-Eliminierung zu 1.4.6-Triaryl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thionen und, für Alkyl- = Methyl-, auch unter Schwefelwasserstoff-Abstraktion zu 1.4.6-Triaryl-3-methylthio-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazinen. Diese Cyclisierung zeigt ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Produktbildung von den Reaktionsbedingungen.

3. Die aus den 2-Alkylthio-4.5-diaryl-1.3.4-thiadiazoliumhalogeniden mit Arylhydrazinen hervorgegangenen N^2 -Aryl- N^2 -hydrazonoyl-dithiocarbazinsäurealkylester werden durch Mesitonitriloxid in die N^2 -Aryl- N^2 -hydrazonoyl-thiolcarbazinsäurealkylester überführt. Diese Ester besitzen E-Konfiguration, cyclisieren nicht unter milden Bedingungen und ändern mit Triethylamin ihre Konfiguration nicht.

4. 2-Alkylthio-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazolium-halogenide werden von Arylhydrazinen in der 5-Position angegriffen und bilden unter Halogenwasserstoff-Abstraktion N^2 -Methyl- N^2 -hydrazonoyl-dithiocarbazinsäurealkylester. Die Konfiguration dieser Ester konnte nicht bestimmt werden, doch wird aus guten Gründen vermutet, daß es sich um die E-Konfiguration handelt. In DMSO ist nur eine Konformation sichtbar. Die Cyclisierung dieser Ester läuft unter milden Bedingungen und unter Methylmercaptan-Eliminierung zu 4-Arylamino-1-methyl-5-phenyl-1.2.4-triazolium-3-thiolaten; sie wird durch einen nucleophilen Angriff des Thionschwefels am Hydrazidinkohlenstoff eingeleitet.

5. 2-Alkylthio-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazoliumhalogenide bilden mit Arylhydrazinen auch 4-Aryl-1-methyl-6-phenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione. Die gewonnenen Erkenntnisse berechtigen zu der Annahme, daß diese Reaktionen über die N²-Methyl-N²-hydrazonoyl-dithiocarbazinsäurealkylester gehen. Die postulierte E-Konfiguration dieser Ester wird durch überschüssige Base in die Z-Konfiguration überführt, von welcher die Cyclisierung unter Alkanthiol-Eliminierung zum Dihydropyrazin läuft.

6. Das 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazoliumiodid vermag dagegen mit Arylhydrazinen neben den schon erwähnten 4-Arylamino-1.3.4-triazolium-3-thiolaten unter Schwefelwasserstoff-Abstraktion auch 4-Arylamino-1-methyl-3-methylthio-5-phenyl-1.2.4-triazolium-iodide zu bilden. Diese Reaktion läuft ebenfalls über den N²-Methyl-N²-hydrazonoyl-dithiocarbazinsäuremethylester. Es ist auch hier eine starke Abhängigkeit der Produktbildung von den Reaktionsbedingungen zu beobachten.

7. Das 2-Methylthio-4-methyl-5-phenyl-1.3.4-thiadiazoliumiodid wird von N,N-Dimethylhydrazin in der 2-Position angegriffen und bildet unter Iodwasserstoff-Abstraktion das 1.5.5-Trimethyl-3-methylthio-1-thiobenzoyl-1.2-dihydroformazan oder ein Tautomeres, welches unter Methylmercaptan-Eliminierung in das 1-Methyl-4-dimethylamino-5-phenyl-1.2.4-triazolium-3-thiolat übergeht.

8. Die geringere Stabilität der N²-Methyl-N²-hydrazonoyl-dithiocarbazinsäurealkylester, verglichen mit den N²-Aryl-N²-hydrazonoyl-dithiocarbazinsäurealkylestern, beruht auf der durch die N²-Methyl-Gruppe erhöhte Elektrophilie des Hydrazidin-Kohlenstoffs, welche einen raschen nucleophilen Angriff des Thionschwefels an diesem Zentrum nach sich zieht.

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. R.GRASHEY, CH.KNORN und M.WEIDNER, Chemiker-Ztg. 97, 565 (1973).
2. CH.KNORN, Dissertation, Univ. München, 1974.
3. R.GRASHEY und M.WEIDNER, unveröffentlichte Versuche.
4. W.ZAHN, Dissertation, Univ. München, 1980.
5. R.PILZ, Diplomarbeit, Univ. München, 1982.
6. U.BITTERER, Diplomarbeit, Univ. München, 1980.
7. R.GRASHEY, G.SCHROLL und M.WEIDNER, Chemiker-Ztg. 100, 496 (1976).
8. R.GRASHEY, M.WEIDNER und G.SCHROLL, Chemiker-Ztg. 100, 497 (1976).
9. CH.GRUNDMANN und P.GRÜNANGER, "The Nitrile Oxides", Springer-Verlag, 1971.
10. R.HUISGEN, J.Org.Chem. 41, 403 (1976).
11. R.HUISGEN und W.MACK, Chem.Ber. 105, 2815 (1972).
12. R.GRASHEY, N.KERAMARIS und M.BAUMANN, Tetrahedron Letters 1970, 5087.
13. N.KERAMARIS, Dissertation, Univ. München, 1972.
14. W.WALTER und J.VOSS, "The Chemistry of Thioamides" in "The Chemistry of Amides", J.Zabicky Editor, Interscience, 1970.
15. W.WALTER und K.J.REUBKE, "The Chemistry of the Thiohydrazid Group" in "The Chemistry of Amides", J.Zabicky Editor, Interscience, 1970.
16. E.BREITMAIER und G.BAUER, "¹³C-NMR-Spektroskopie", Thieme-Verlag, 1977.
17. M.HESSE, H.MEIER und B.ZEEH, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", Thieme-Verlag, 1984.

18. H.-O.KALINOWSKI, S.BERGER und S.BRAUN, "¹³C-NMR-Spektroskopie", Thieme-Verlag, 1984.
19. N.NAULET, M.L.FILLEUX, G.J.MARTIN und J.PORNET, J.Org.Magn. Reson. 7, 326 (1975).
20. M.S.GORDON, S.A.SOJKA und J.G.KRAUSE, J.Org.Chem. 49, 97 (1984).
21. R.GRASHEY, M.BAUMANN und W.-D.LUBOS, Tetrahedron Letters 1968, 5881.
22. L.B.KIER und M.K.SCOTT, J.Heterocyclic Chem. 5, 277 (1968).
23. R.HAMPRECHT, Dissertation, Univ. München, 1971.
24. H.BAUER, Dissertation, Univ. München, 1974.
25. R.GRASHEY, M.BAUMANN und H.BAUER, Chemiker-Ztg. 96, 224 (1972).
26. G.E.HAWKES, K.HERWIG und J.D.ROBERTS, J.Org.Chem. 39, 1017 (1974).
27. G.C.LEVY und G.L.NELSON, J.Amer.Chem.Soc. 94, 4897 (1972).
28. G.W.BUCHANAN und B.A.DAWSON, Can.J.Chem. 56, 2200 (1978).
29. R.R.FRASER, K.L.DHAWAN und K.TAYMAZ, J.Org.Magn.Reson. 11, 269 (1978).
30. C.A.BUNNELL und P.L.FUCHS, J.Org.Chem. 42, 2614 (1977).
31. "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Band X/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.
32. "ORGANIKUM", organ.-chem. Grundpraktikum, VEB Verlag Berlin, 1976.
33. R.MATTES, H.WEBER und K.SCHOLTEN, Chem.Ber. 113, 1981 (1980).
34. H.GÜNTHER, "NMR-Spektroskopie", Thieme-Verlag, 1973.
35. F.KEREK, G.OSTROGOVICH und Z.SIMON, J.Chem.Soc.(B), 1971, 541.
36. A.DONDONI, L.LUNAZZI, P.GIORGIANNI und D.MACCIANTELLI, J.Org.Chem. 40, 2979 (1975).

37. W.F.HWANG und H.A.KUSKA, J.Phys.Chem. 82, 2126 (1978).
38. R.GRASHEY und K.MICHELS, unveröffentlichte Versuche.
39. M.OHTA und H.KATO, "Sydnones and Other Mesoionic Compounds" in "Nonbenzoid Aromatics", Vol.I, J.P.Snyder Editor, Academic Press, 1969.
40. K.T.POTTS, Lectures in Heterocyclic Chemistry 4, 35 (1978).
41. C.A.RAMSDEN, "Meso-ionic Heterocycles" in "Comprehensive Organic Chemistry", Vol. 4, 1171, Pergamon Press, 1979.
42. M.BUSCH, J.prakt.Chem. (2) 67, 201 (1903).
43. R.GRASHEY, M.BAUMANN und R.HAMPRECHT, Tetrahedron Letters 1972, 2939.
44. R.GRASHEY, R.HAMPRECHT, N.KERAMARIS und M.BAUMANN, Tetrahedron Letters 1972, 2943.
45. R.GRASHEY, M.BAUMANN und W.D.LUBOS, Tetrahedron Letters 1968, 5877.
46. R.GRASHEY und M.BAUMANN, Angew.Chem. 81, 115 (1969).
47. R.GRASHEY, M.BAUMANN und R.HAMPRECHT, Tetrahedron Letters 1970, 5083.
48. B.S.Pedersen, S.SCHEIBYE, N.H.NILSSON und S.-O.LAWESSON, Bull.Soc.Chim.Belg. 87, 223 (1978).
49. K.A.JENSEN, H.R.BACCARO, O.BUCHHARDT, G.E.OLSEN, C.PEDERSEN und J.TOFT, Acta Chem. Scand. 15, 1109 (1961).
50. M.S.GIBSON und J.T.BARNISH, J.Chem.Soc. (C) 1970, 854.
51. M.S.GIBSON und P.D.CALLAGHAN, J.Chem.Soc. (C) 1970, 2106.
52. P.WOLKOFF und M.S.GIBSON, J.Chem.Soc. (Perkin I) 1974, 1173.
53. M.BUSCH und H.KUNDER, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 49, 2345 (1916).
54. M.BUSCH, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 28, 2635 (1895).
55. R.B.WOODWARD und R.HOFFMANN, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972.

56. I.FLEMING, "Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1979.
57. U.ANTHONI, CH.LARSEN und P.H.NIELSEN, Acta Chem. Scand. 21, 2061 (1967).
58. U.ANTHONI, CH.LARSEN und P.H.NIELSEN, Acta Chem. Scand. 22, 1899 (1968).
59. W.REICHEN, Chem.Reviews 78, 584 (1978).
60. K.E.FAHRENHOLTZ, W.BENZ, J.F.BLOUNT und T.H.WILLIAMS, J.Org. Chem. 45, 4219 (1980).
61. W.D.OLLIS und C.A.RAMSDEN, J.Chem.Soc. (Perkin I) 1974, 633.
62. F.BECKE und H.HAGEN, Chemiker-Ztg./Chem.Apparatur/Verfahrenstechnik 93, 474 (1969); DBP 1274 121 (1969).
63. A.KJAER, Acta chem. Scand. 4, 1347 (1950).
64. K.T.POTTS und C.SAPINO, Chem.Comm. 1968, 672.
65. M.BUSCH, J.prakt.Chem. (2) 60, 217 (1899).
66. E.CAWKILL, W.D.OLLIS, C.A.RAMSDEN und G.P.ROWSON, J.Chem.Soc. (Perkin I) 1979, 724.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name : Wächter
Vorname : Gertrud
Geburtsdatum : 24. März 1950
Geburtsort : Dachau
Staatsangehörigkeit : deutsch
Familienstand : ledig
Vater : Johann Wächter, Kaufmann
Mutter : Gertrud Wächter, geb. Ipsen, Hausfrau

Schulbildung

Sep. 1956 - Juli 1960 : Ludwig-Thoma-Schule Dachau
Sep. 1960 - Juni 1969 : Mathem.-naturw. Gymnasium Dachau
28. Juni 1969 : Allgemeine Hochschulreife

Studium

WS 1969/70 - SS 1970 : Lebensmittelchemie, Universität München
WS 1970/71 - SS 1971 : Chemieschule Dr.E.Elhardt, München
WS 1971/72 - SS 1974 : Lehramt Mathematik/Chemie, Uni München
WS 1974/75 - WS 80/81 : Chemie, Universität München
Oktober 1977 : Diplom-Vorprüfung
Mai 1980 : Diplom-Hauptprüfung
Juli 1980 - März 1981 : Diplomarbeit am Institut für Organische
Chemie der Universität München

Berufstätigkeit

Juli 1980 - März 81 : studentische Hilfskraft am Institut für
Organische Chemie der Universität München
Juni 1981 - Mai 1986 : vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfs-
kraft am Institut für Organische Chemie der
Universität München
Jan. 1983 - Mai 1986 : Doktorarbeit bei Prof. R. Grashey

